

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

Odesa National University Herald

•

Вестник Одесского
национального университета

•

ВІСНИК ОДЕСЬКОГО НАЦІОНАЛЬНОГО УНІВЕРСИТЕТУ

До 75-річчя хімічного факультету

Том 13. Випуск 11–12

Хімія

(Випуск 11, стор. 3–62
Випуск 12, стор. 63–119)

2008

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 № 3 від 18 листопада 2008 р.

ЗМІСТ

Т. Л. Ракитська, Т. О. Кіосе, В. Я. Волкова, О. Л. Барбул Обґрунтування способу одержання каталізатора на основі Pd(II), Cu(II) і базальтового туфу для низькотемпературного окиснення монооксиду вуглецю киснем	5
В. Ф. Анікін, В. В. Ведута, Н. Ф. Федько 1,2-Похідні аценафтилену. Дегідрохлорування галогенозаміщених <i>цис</i> - і <i>транс</i> -1,2-дихлороаценафтену в системі <i>i</i> -PrOK– <i>i</i> -PrOH	15
І. А. Кравченко, Ю. О. Бойко, Н. С. Новикова Вплив холестерину та його естерів на проникність 7-бром-5-2'-(хлор)феніл-1,2-дигідро-3Н-1,4-бензодіазепін-2-ону крізь роговий шар шкіри <i>in vitro</i>	25
О. Д. Андріанов, Л. І. Короленко Термодинамічні чинники та електрокаталітична активність потрійних дисперсних сплавів Ni-Cr-Cd	32
С. А. Андронаті, Є. А. Шестеренко, О. В. Севастьянов, І. І. Романовська, К. О. Семенішина, В. І. Павловський Гідроліз естерів 7-бром-3-гідрокси-5-феніл-1,2-дигідро-3Н-1,4-бенздіазепін-2-ону мікросомальною фракцією печінки свині	37
О. А. Джамбек, О. І. Джамбек, Ф. В. Макордей, І. А. Блайда, Л. І. Слюсаренко Вплив технологічних та експлуатаційних параметрів на електрохімічні характеристики повітряних газодифузійних електродів	46
З. М. Топілова, П. Г. Дога, І. В. Доровських, А. С. Карпенко, Н. Н. Девятих Люмінесценція комплексів європію (III) з нафталімідокарбоновими кислотами	51
С. Н. Савін, Ю. М. Пушкарьов, А. С. Кривоченко, К. К. Каракаш Синтез та властивості 2-(<i>трет</i> -бутоксіметил)-оксирана і 2-((2,6-ді- <i>трет</i> -бутил-4-метилфеноксі)метил)-оксирана	58

СОДЕРЖАНИЕ

Т. Л. Ракитская, Т. А. Киосе, В. Я. Волкова, О. Л. Барбул Обоснование способа получения катализатора на основе Pd(II), Cu(II) и базальтового туфа для низкотемпературного окисления монооксида углерода кислородом	5
В. Ф. Аникин, В. В. Ведута, Н. Ф. Федыко 1,2-производные аценафтилена. Дегидрохлорирование галогензамещенных <i>цис</i> - и <i>транс</i> -1,2-дихлораценафтена в системе <i>i</i> -PrOK– <i>i</i> -PrOH	15
И. А. Кравченко, Ю. А. Бойко, Н. С. Новикова Влияние холестерина и его эфиров на проникновение 7-бром-5-2'-(хлор)фенил-1,2-дигидро-3Н-1,4-бензодиазепин-2-она через роговой слой кожи <i>in vitro</i>	25
А. Д. Андреянов, Л. И. Короленко Термодинамические факторы и электрокаталитическая активность тройных дисперсных сплавов Ni-Cr-Cd	32
С. А. Андронати, Е. А. Шестеренко, О. В. Севастьянов, И. И. Романовская, Е. А. Семенишина, В. И. Павловский Гидролиз сложных эфиров 7-бром-3-гидрокси-5-фенил-1,2-дигидро-3Н-1,4-бензодиазепин-2-она микросомальной фракцией печени свиньи	37
А. А. Джамбек, О. И. Джамбек, Ф. В. Макордей, И. А. Блайда, Л. И. Слюсаренко Влияние технологических и эксплуатационных параметров на электрохимические характеристики воздушных газодиффузионных электродов	46
З. М. Топилова, П. Г. Дога, И. В. Доровских, А. С. Карпенко, Н. Н. Девярых Люминесценция комплексов европия (III) с нафталимидакарбоновыми кислотами	51
С. Н. Савин, Ю. Н. Пушкарёв, А. С. Кривоченко, Е. К. Каракаш, А. А. Дейнеко, О. А. Дужар Синтез и свойства 2-(<i>трет</i> -бутоксиметил)оксирана и 2-((2,6-ди- <i>трет</i> -бутил-4-метилфенокс)метил)оксирана	58

УДК 54.128.13:541.124:542.943.7:546.262.3-31:546.92'284

Т. Л. Ракитська, Т. О. Кіосе, В. Я. Волкова, О. Л. Барбул

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

ОБҐРУНТУВАННЯ СПОСОБУ ОДЕРЖАННЯ КАТАЛІЗАТОРА НА ОСНОВІ Pd(II), Cu(II) І БАЗАЛЬТОВОГО ТУФУ ДЛЯ НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСНЕННЯ МОНООКСИДУ ВУГЛЕЦЮ КИСНЕМ

Вивчено вплив способів попередньої обробки базальтового туфу і нанесення компонентів на активність каталізатора низькотемпературного окиснення монооксиду вуглецю киснем.

Ключові слова: каталізатор, базальтовий туф, монооксид вуглецю, окиснення, нанесені палладій(II), купрум(II).

Протягом приблизно 50 років склад каталізатора, спочатку запропонований для Вакер-процесу, зазнав істотних змін. В даний час на його основі розроблені нанесені системи, що складаються з ацидо- або гідроксоацидокомплексів металу платинової групи (найчастіше паладію або платини), а також ацидокомплексів купруму(II) і/або заліза(III), а в деяких випадках — гетерополікомплексів (ГПК). В якості носіїв запропоновані різноманітні неорганічні оксиди, активоване вугілля, алюмосилікати, природні діатоміти та ін. Активність таких систем залежить не тільки від концентрацій іонів перехідних металів і їхнього співвідношення, але і від концентрацій галогенід-іонів, кисневмісних аніонів, кислотності поверхні носія, активності адсорбованої води, вмісту в газоповітряній суміші CO і O₂. Наші дослідження дозволили не тільки розробити нові каталітичні композиції, але і зробити деякі теоретичні висновки щодо факторів, що впливають на активність нанесених металокомплексних каталізаторів (НМКК), і можливості прогнозування активності НМКК при використанні в якості носіїв неорганічних оксидів зі слабо вираженими іонообмінними властивостями [1].

Завдання ускладнюється, якщо в якості носія металокомплексів використовуються цеоліти (природні і синтетичні). На реакційну (каталітичну) здатність іонів перехідних металів впливають багато чинників [2—4]: цеолітна структура (топология цеолітного каркасу; геометричні розміри вхідних вікон, каналів); співвідношення nSi/nAl; умови сорбції іонів перехідних металів; форма їх знаходження; топографічні місця локалізації Mⁿ⁺ і можливість їхньої координації з іншими лігандами; кислотні властивості цеолітів; можливість доступу інших реагентів, наприклад, газоподібних молекул, до місць локалізації іона Mⁿ⁺; наявність інших катіонів і аніонів, які впливають не тільки на локалізацію іонів Mⁿ⁺ і їхнє координаційне оточення, але і на рухомість іонів взагалі і, особливо, іонів водню.

Завдання ще більш ускладнюється, якщо використовуються саме природні цеоліти, які відрізняються від синтетичних тим, що мають, як правило, перемінний фазовий склад.

Методики експерименту

В якості носія металокомплексного каталізатора використовували природний (П-БТ) і кислотно-модифікований (Н-БТ) базальтовий туф (родовища у Ровенській області), який у середньому містить у мас. %: клиноптилоліт і морденіт — 35—40, монтмориллоніт — 30—40, польовий шпат, кремнезем і гематит — решта.

В роботі використовували зразки П-БТ, які відрізняються своїм походженням: родовище Полоцьке ІІ, глибина залягання — 50-70 м (П-БТ(1), Н-БТ(1)); родовище Полоцьке ІІ, глибина залягання — 20—30 м (П-БТ(1)*, Н-БТ(1)*).

Модифікування зразків туфу здійснювали за наступною методикою: 50 г первинного туфу фракції 0,5—3,0 мм поміщали в колбу зі зворотним холодильником, заливали 100 мл розчину модифікатору (азотна кислота, луг, етиловий спирт або вода) і кип'ятили протягом 3 годин. У разі кислотного модифікування зразки промивали водою до $\text{pH} \approx 5$. В інших випадках зразки промивали до сталого значення pH .

Зразки сушили в повітряному середовищі при 110 °С до постійної маси і використовували в якості носія металокомплексів.

Зразки каталізатора окиснення монооксиду вуглецю отримували методом імпрегнування: 10 г носія, середній розмір зерен — 0,75 мм (фракція 0,5—1,0 мм), просочували 4 мл водного розчину, що містить у заданих співвідношеннях хлорид паладію(ІІ), нітрат або хлорид купруму(ІІ) і бромід калію. Оскільки активність таких каталізаторів істотно залежить від вмісту води [1], для оптимізації їхнього складу і відтворюваності результатів отриманий вологий зразок сушили в повітряному середовищі при температурі 110 °С до постійної маси, а потім витримували в ексікаторі над розчином сірчаної кислоти (30—35 %) протягом 1 години так, щоб зразок адсорбував 0,03 г H_2O на 1 г носія. При такому вмісті води забезпечувалася динамічна рівновага за парою води при пропущенні скрізь шар каталізатора газоповітряної суміші (ГПС) з постійною відносною вологістю ($\varphi_{\text{ГПС}}$) 76 %. Вміст компонентів каталізатора розраховували на одиницю маси сухого носія.

Кінетику каталітичного окиснення СО киснем вивчали на проточній по газу установці з термостатованим реактором вертикального типу з нерухомим шаром каталізатора. В газоповітряній суміші концентрацію монооксиду вуглецю варіювали від 100—300 мг/м^3 (5—20 ГДК_{СО}), концентрація кисню — 20 об.%. Початкову (C_{CO}^n) та кінцеву (C_{CO}^k) концентрації СО визначали за допомогою приладу “Газоаналізатор 621ЭХ04” (“Аналітприлад”, Україна), чутливість якого — 2 мг/м^3 .

Швидкість реакції (W), константу першого порядку (k_1), ступінь перетворення CO (η_{cm}) розраховували за формулами:

$$W = \frac{\omega(C_{CO}^n - C_{CO}^k)}{m_k}, \text{ моль/г}\cdot\text{с}, \quad (1)$$

де $\omega = 1,67 \cdot 10^{-2}$ — об'ємна витрата ГПС, л/с; C_{CO}^n, C_{CO}^k — початкова і кінцева концентрації CO , моль/л; m_k — маса зразка каталізатора,

$$k_1 = \frac{1}{\tau'} \ln \frac{C_{CO}^n}{C_{CO}^k}, \text{ с}^{-1}, \quad (2)$$

де τ' — фіктивний час контакту,

$$\eta_{cm} = \frac{(C_{CO}^n - C_{CO}^k)}{C_{CO}^n} \cdot 100, \%. \quad (3)$$

Результати та їх обговорення

Вплив способу попередньої обробки базальтового туфу на активність каталізатора. Попередні дослідження [5] показали, що імпрегуванням природного базальтового туфу водним розчином, що містить K_2PdCl_4 , CuX_2 ($X = Cl, NO_3^-$) і KBr , не вдається одержати каталізатор, який забезпечував би стаціонарне протікання реакції і високий ступінь окиснення монооксиду вуглецю киснем повітря. Вивчено вплив різних способів обробки базальтового туфу (сушіння при різних температурах, обробка водою, етиловим спиртом (для видалення органічних залишків), лугом і кислотою) на активність каталізатора (табл. 1). Як оцінні критерії в табл. 1 наведені дані про кінцеву концентрацію монооксиду вуглецю (C_{CO}^k) через 10 хв. від початку подачі ГПС і в стаціонарному режимі, а також про ступінь перетворення CO у стаціонарному режимі ($\eta_{ст}$).

Кінетика окиснення CO у присутності каталізатора K_2PdCl_4 - $Cu(NO_3)_2$ - KBr - H_2O /БТ при різних способах попередньої обробки базальтового туфу представлена на рис.1а і 1б. З отриманих даних можна прийти до висновку, що тільки при кислотній обробці базальтового туфу досягаються умови формування $Pd(II)$ - $Cu(II)$ /БТ-каталізатора, що забезпечує окиснення CO киснем у стаціонарному режимі, коли на виході з реактора $C_{CO}^k = \text{const}$. Необхідно звернути увагу на наступні моменти. Природа кислоти (HCl або HNO_3) не впливає на кінцевий результат (рис.1б), однак надалі для кислотного модифікування БТ використовували азотну кислоту, тому що NO_3^- -іони адсорбуються носієм набагато слабкіше, ніж Cl^- -іони, і легко відмиваються водою при кімнатній температурі. Кращий результат досягається при кислотно-термальній обробці БТ азотною кислотою. У випадку модифікування БТ 12M HNO_3 при кімнатній температурі протягом 24 год. каталізатор забезпечує стаціонарний перебіг реакції, але при цьому ступінь окиснення CO ($\eta_{ст} = 47\%$) менше, ніж у випадку каталізатора $Pd(II)$ - $Cu(II)$ /H-БТ(1)*-6 (табл. 1).

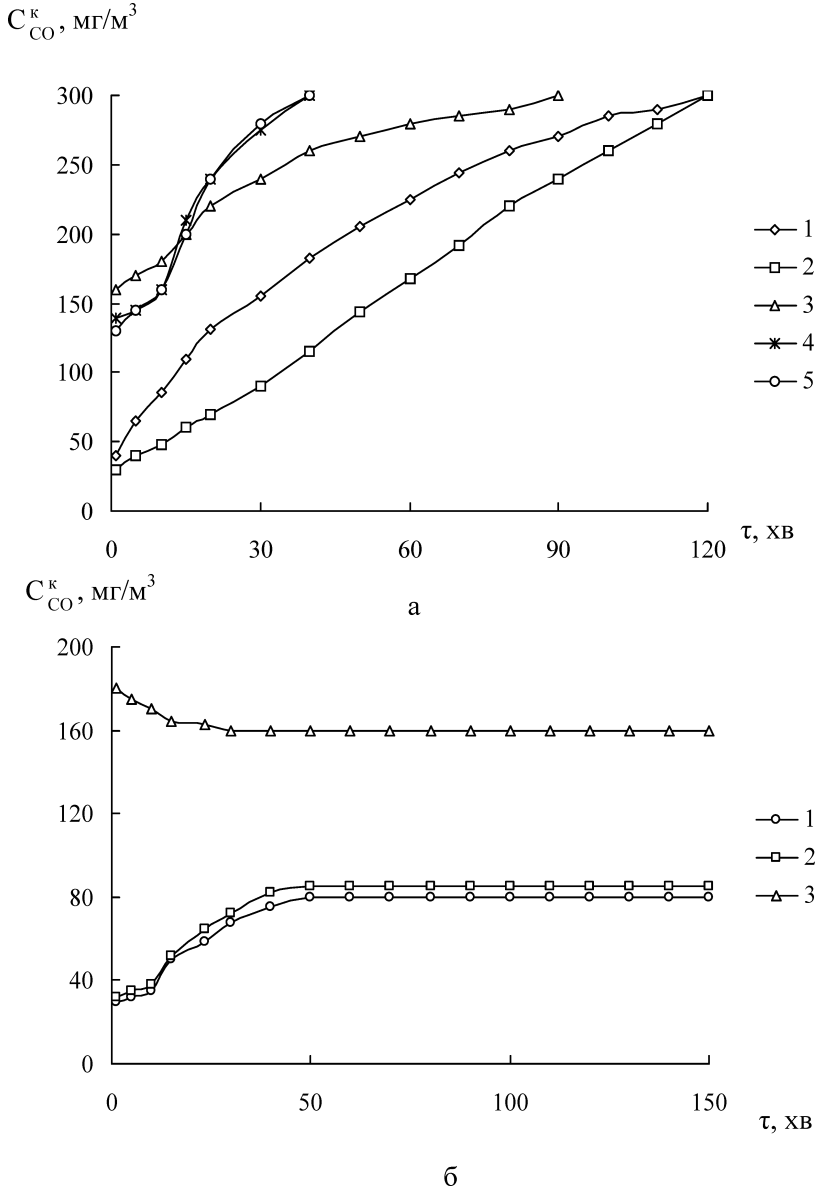


Рис. 1. Зміна C_{CO}^{κ} у часі при окисненні CO киснем у присутності каталізатора K_2PdCl_4 -Cu(NO₃)₂-KBr-H₂O/БТ при різних способах попередньої обробки БТ.
 Умови а: 1 — сушка при 110 °С; 2 — сушка при 300 °С; Обробка: 3 — гарячою водою; 4 — розчином 3М NaOH; 5 — розчином 6М NaOH;
 Умови б: кип'ятіння протягом 6 годин (Н-БТ(1)*-6): 1 — 3М HNO₃, 2 — 3М HCl; Т = 293 К, 24 години (Н-БТ(1)*-12М): 3 — 12М HNO₃

Таблиця 1

Вплив способу попередньої обробки базальтового туфу на активність каталізатора K_2PdCl_4 -Cu(NO₃)₂-KBr-H₂O/БТ у реакції окиснення СО киснем

$$C_{PdCl_2} = 1,36 \cdot 10^{-5}; C_{Cu(NO_3)_2} = 2,9 \cdot 10^{-5}; C_{KBr} = 1,02 \cdot 10^{-4} \text{ моль/г}; C_{CO}^n = 300 \text{ мг/м}^3; \\ U = 4,2 \text{ см/с}; T = 293 \text{ К}; m_{H_2O} = 0,03 \text{ г/г}; d_s = 1,5 \text{ мм}$$

Каталізатор	Умови попередньої обробки	C _{CO} ^κ , мг/м ³		η _{ст} , %
		через 10 хв	у стац. режимі.	
Pd(II)-Cu(II)/П-БТ(1)* — (110 °C)	П-БТ сушили при 110 °C протягом 3 годин	85	—	—
Pd(II)-Cu(II)/П-БТ(1)* — (300 °C)	П-БТ прожарювали при 300 °C протягом 3 годин	48	—	—
Pd(II)-Cu(II)/П-БТ(1) — (вода)	П-БТ кип'ятили 3 години у дистильованій воді, а потім промивали гарячою водою і сушили при 110 °C протягом 3 годин	180	—	—
Pd(II)-Cu(II)/П-БТ(1)* — (спирт)	П-БТ заливали на 24 години етиловим спиртом у співвідношенні спирт : вода = 1:1, а потім промивали гарячою водою і сушили при 110 °C протягом 3 годин	70	—	—
Pd(II)-Cu(II)/П-БТ(1) — (луг)	П-БТ кип'ятили 3 години безперервно у 3М NaOH, а потім відмивали до постійного значення рН і сушили при 110 °C протягом 3 годин	160	—	—
	П-БТ кип'ятили 3 години безперервно у 6М NaOH, а потім відмивали до постійного значення рН і сушили при 110 °C протягом 3 годин	160	—	—
Pd(II)-Cu(II)/Н-БТ(1)*	П-БТ заливали на 24 години 12М HNO ₃ , а потім відмивали до рН ≈ 5,0 і сушили при 110 °C протягом 3 годин	165	160	47
Pd(II)-Cu(II)/Н-БТ(1)* -6	П-БТ кип'ятили 6 годин безперервно у 3М HNO ₃ , а потім відмивали до рН ≈ 5,0 і сушили при 110 °C протягом 3 годин	35	80	73
	П-БТ кип'ятили 6 годин безперервно у 3М HCl, а потім відмивали до рН ≈ 5,0 і сушили при 110 °C протягом 3 годин	38	82	73

Вплив модифікування БТ при різній концентрації азотної кислоти на активність каталізатора. Найбільш діючим способом зміни фізико-хімічних властивостей природних цеолітів є обробка їх мінеральними кислотами (HCl , HNO_3 , H_2SO_4 , HClO_4), у результаті чого відбуваються декатіонування і деалюмінінування, що приводить до «розширення вхідних вікон» у канали, зміни кислотних і іонообмінних властивостей природних цеолітів [6–8].

На активність каталізатора Pd(II)-Cu(II)/BT впливає не тільки тривалість попередньої кислотної обробки базальтового туфу [5], але і концентрація застосовуваної для цього кислоти. Дані рис. 2 і табл. 2 демонструють зміну активності каталізатора $\text{K}_2\text{PdCl}_4\text{-Cu(NO}_3)_2\text{-KBr-H}_2\text{O/H-BT(1)}$ у залежності від концентрації азотної кислоти, узятій для попередньої обробки носія. Концентрацію азотної кислоти варіювали від 3 до 10 моль/л, і зразки БТ кип'ятили в ній протягом трьох годин. Видно, що в усіх випадках окиснення CO відбувалося в стаціонарному режимі, але найкращі кінетичні характеристики ($W_{\text{ст}}$, k_1 і $\eta_{\text{ст}}$) досягалися у випадку каталізатора на H-BT(1)-6M ($C_{\text{CO}}^{\text{к}} = 20 \text{ мг/м}^3$).

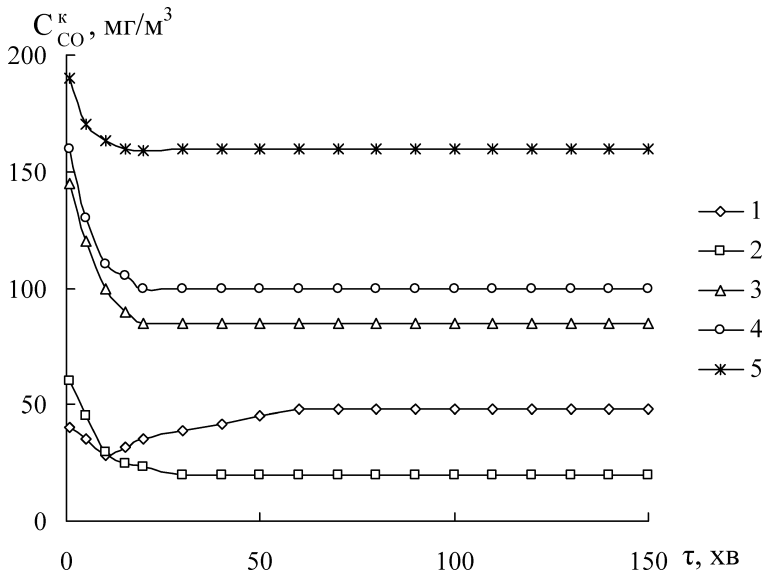


Рис. 2. Зміна $C_{\text{CO}}^{\text{к}}$ у часі при окисненні CO киснем у присутності каталізатора $\text{K}_2\text{PdCl}_4\text{-Cu(NO}_3)_2\text{-KBr-H}_2\text{O/BT(1)}$. Носій оброблений кислотою різної концентрації: C_{HNO_3} , М: 1 — 3; 2 — 6; 3 — 8; 4 — 10; 5 — 12

($T = 293 \text{ К}$; 24 год)

($C_{\text{PdCl}_2} = 1,36 \cdot 10^{-5}$; $C_{\text{Cu(NO}_3)_2} = 2,9 \cdot 10^{-5}$; $C_{\text{KBr}} = 1,02 \cdot 10^{-4}$ моль/г;

$C_{\text{CO}}^{\text{н}} = 300 \text{ мг/м}^3$; $U = 4,2 \text{ см/с}$; $T = 293 \text{ К}$; $m_{\text{H}_2\text{O}} = 0,03 \text{ г/г}$; $d_3 = 0,75 \text{ мм}$)

Таблиця 2

**Каталітична активність ацидокомплексів Pd(II) і Cu(II), закріплених на кислот-
но-модифікованому базальтовому туфі, у реакції низькотемпературного окиснен-
ня монооксиду вуглецю киснем**

$$C_{\text{PdCl}_2} = 1,36 \cdot 10^{-5}; C_{\text{Cu(NO}_3)_2} = 2,9 \cdot 10^{-5}; C_{\text{KBr}} = 1,02 \cdot 10^{-4} \text{ моль/г}; \\ C_{\text{CO}}^n = 300 \text{ мг/м}^3; U = 4,2 \text{ см/с}; T = 293 \text{ К}; \varphi = 76 \text{ \%}; m_{\text{H}_2\text{O}} = 0,03 \text{ г/г}; d_s = 0,75 \text{ мм}$$

Носій	$W_{\text{ст}} \cdot 10^9$, моль/(г·с) по (1)	$C_{\text{CO}}^{\text{к}}$, мг/м ³ (стаціонарний режим)	k_1 , с ⁻¹ по (2)	$\eta_{\text{ст}}$, % по (3)
Н-БТ(1)-3М	15,1	48	2,6	84
Н-БТ(1)-6М	16,8	20	3,8	93
Н-БТ(1)-8М	12,9	85	1,8	72
Н-БТ(1)-10М	12,0	100	1,6	67
Н-БТ(1)-12М ($t = 20 \text{ }^\circ\text{C}$; 24 год.)	8,4	160	0,9	47

На підставі отриманих результатів нами оптимізовані умови попереднього кислотного модифікування базальтового туфу, використаного для нанесення ацидокомплексів Pd(II), Cu(II) і інших компонентів, що формують каталізатор окиснення СО. Такими умовами є: однократне чи багаторазове кип'ятіння базальтового туфу в 3М HNO_3 протягом трьох годин з наступним відмиванням до постійного значення рН $\sim 5,0$. При цьому, навіть у випадку кратності таких обробок, рівної п'яти (сумарна тривалість обробки 15 год.), відповідно до даних РФА [9] цеолітна структура зберігається. Істотної аморфізації зазнає тільки фаза монтмориллоніту при 9-ти-годинній кислотній обробці базальтового туфу.

Вплив способу нанесення компонентів на активність каталізатора. Каталізатори на основі металокомплексів і носіїв звичайно одержують методами адсорбції або імпрегнування. Показано [10], що зі змішаного розчину, який містить K_2PdCl_4 і CuX_2 ($\text{X} = \text{Cl}^-, \text{NO}_3^-$), зразки П-БТ і Н-БТ вибірково адсорбують купрум(II). Більш того, відомо [11-13], що сорбція Pd(II) із хлоридних і нітратних розчинів природними цеолітами (морденіт, клиноптилоліт) відбувається складним чином, наприклад, при рН 2-6 і $C_{\text{Cl}^-} = 2,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л паладій(II) зовсім не адсорбується клиноптилолітом. Застосування адсорбційного методу ускладнюється ще і тим, що до складу каталізатора входять бромід-іони, що здатні впливати на адсорбцію як Cu(II), так і Pd(II). На підставі наведених результатів застосування адсорбційного методу одержання Pd(II)-Cu(II)-каталізатора можна вважати недоцільним.

Імпрегнування носія з урахуванням його вологоємності здійснювали в одну стадію, тому що порядок нанесення компонентів каталітичної композиції не впливав на активність каталізатора. Беручи до уваги структурні і фізико-хімічні особливості цеолітів, слід зазначити, що найбільш істотним

фактором, який впливає на активність каталізатора, є досягнення рівномірного розподілу компонентів, що особливо утрудняється зі збільшенням розміру зерен носія. У цьому зв'язку зразки після їх імпрегнування витримували в закритих чашках Петрі протягом 20 год. Після «дозрівання» каталізатор сушили до постійної маси.

На прикладі даних рис. 3 видно, що каталізатор $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr-H_2O/H-BT(1)^*-12$ після «дозрівання» протягом 20 год. забезпечував майже дворазове зниження C_{CO}^k у стаціонарному режимі в порівнянні з каталізатором такого ж складу, висушеним відразу після імпрегнування.

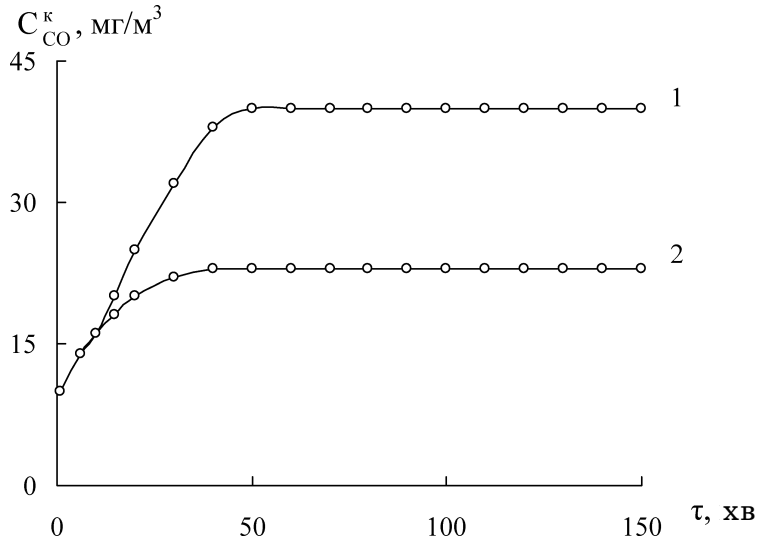


Рис. 3. Зміна C_{CO}^k у часі при окисненні CO киснем у присутності каталізатора $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr-H_2O/H-BT(1)^*-12$

1 — каталізатор, висушений відразу після імпрегнування;

2 — каталізатор перед сушкою «дозрівав» протягом 20 годин

($C_{PdCl_2} = 2,72 \cdot 10^{-5}$; $C_{Cu(NO_3)_2} = 2,9 \cdot 10^{-5}$; $C_{KBr} = 1,02 \cdot 10^{-4}$ моль/г;

$C_{CO}^n = 300$ мг/м³; $U = 4,2$ см/с;

$T = 293$ К; $m_{H_2O} = 0,03$ г/г; $d_s = 1,5$ мм; $\varphi = 76$ %)

Результати з оптимізації способів попереднього модифікування базальтового туфу та одержання каталізаторів з добре відтворюваними властивостями були використані при розробці технічних умов на каталізатор низькотемпературного окиснення монооксиду вуглецю киснем КНО-СО/БТ (ТУ У 24.6-02071091-001:2008).

Література

1. *Ракитская Т. Л., Эннан А. А., Волкова В. Я.* Низкотемпературная каталитическая очистка воздуха от монооксида углерода. — Одесса: Экология, 2005. — 191 с.
2. *Тагиев Л. Б., Миначев Х. М.* Каталитические свойства цеолитов в реакции окисления // Успехи химии. — 1981. — Т. 50, вып. 11. — С. 1933—1959.
3. *Berthomieu D., Delahay G.* Recent advanced in $\text{Cu}^{\text{I/II}}\text{Y}$: experiments and modeling // Catal. Reviews. — 2006. — Vol. 48, N 2. — P. 269—313.
4. *Frising T., Leflaive P.* Extraframework cation distribution in X and Y faujasite zeolites: A review // Micropor. Mezopor. Mater. — 2008. — Vol. 114, Iss. 1—3. — P. 27—63.
5. *Ракитская Т. Л., Киосе Т. А., Волкова В. Я.* Влияние деалюминирования природного цеолита на активность Pd(II)-Cu(II) –катализатора окисления монооксида углерода кислородом // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. — 2005. — Т. 10, вип. 2. — С. 184—191.
6. *Тарасевич Ю. И.* Природные сорбенты в процессе очистки вод. — К.: Наукова думка, — 1981. — 208 с.
7. *Structural and physicochemical properties of natural zeolites: clinoptilolite and mordenite / O. Korkuna, R. Lebeda, J. Skubiszewska-Zięba, T. Vrublewska, V.M. Gun'ko, J. Ryczkowski // Micropor. Mezopor. Mater. — 2006. — Vol.87, Iss.1-3. — P.243—254.*
8. *Природные цеолиты / Г. В. Цицишвили, Т. Г. Андроникашвили, Г. Н. Киров, Л. Д. Филозова — М.: Химия, 1985. — 396 с.*
9. *Ракитская Т. Л., Киосе Т. А., Резник Л. И., Эннан А. А., Хитрич В. Ф.* Рентгенофазовое исследование Pd(II)-Cu(II) — катализатора, закрепленного на базальтовом туфе // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. — 2007. — Т. 12, №. 2. — С. 87—98.
10. *Ракитская Т. Л., Киосе Т. А., Волкова В. Я.* Адсорбционные свойства базальтового туфа и каталитическая активность закрепленных на нем ацидокомплексов Pd(II) и Cu(II) в реакции окисления монооксида углерода // Укр. хим. журн. — 2008. — Т. 74, № 4. — С. 28—33.
11. *Коркуна О., Врублевська Т.* Вплив різних факторів на сорбцію паладію(II) природним клиноптилолітом у динамічних умовах // Вісник Львів. ун-ту. Серія хім. — 2002. — Вип. 41. — С. 134—138.
12. *Коркуна О., Врублевська Т., Тепла Н.* Вплив різних факторів на сорбцію паладію(II) Н-морденітом у статичних умовах // Вісник Львів. ун-ту. Серія хім. — 2004. — Вип. 44. — С. 120—126.
13. *Сорбция ионов палладия из водных растворов клиноптилолитом / Т. Ф. Врублевская, Л. В. Вронская, Н. М. Матвийчук, О. Я. Коркуна // Химия и технология воды. — 1999. — Т. 21, № 4. — С. 414—418.*

Т. Л. Ракитская, Т. А. Киосе, В. Я. Волкова, О. Л. Барбул
Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова, кафедра неорганической химии и химической экологии,
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082, Украина; e-mail: TLR@onu.edu.ua

ОБОСНОВАНИЕ СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРА НА ОСНОВЕ Pd(II) , Cu(II) И БАЗАЛЬТОВОГО ТУФА ДЛЯ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛЕНИЯ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА КИСЛОРОДОМ

Резюме

Изучено влияние способов предварительной обработки базальтового туфа и нанесения компонентов на активность катализатора низкотемпературного окисления монооксида углерода кислородом.

Ключевые слова: катализатор, базальтовый туф, монооксид углерода, окисление, способы нанесения, палладий(II), медь(II).

T. L. Rakitskaya, T. O. Kiose, V. Ya. Volkova, O. L. Barbul

Odessa I. I. Mechnikov National University,

Department of Inorganic Chemistry and Chemical Ecology,

Dvoryanskaya St., 2, Odessa, 65082, Ukraine; e-mail: TLR@onu.edu.ua

**SUBSTANTIATION OF THE METHOD FOR OBTAINING A
CATALYST BASED ON Pd(II), Cu(II), AND BASALT TUFF FOR LOW-
TEMPERATURE CARBON MONOXIDE OXIDATION BY OXYGEN**

Summary

The influence of methods for basalt tuff pretreatment and for component deposition on the activity of a thereby obtained catalyst for low-temperature carbon monoxide oxidation by oxygen have been studied.

Key words: catalyst, basalt tuff, carbon monoxide, oxidation, deposition, palladium(II), copper(II).

УДК 547.658.2

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

Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова

ул. Дворянская, 2, 65082, Одесса; e-mail: anikin_vf@paco.odessa.ua

**1,2-ПРОИЗВОДНЫЕ АЦЕНАФТИЛЕНА.
ДЕГИДРОХЛОРИРОВАНИЕ ГАЛОГЕНЗАМЕЩЕННЫХ ЦИС- И
ТРАНС-1,2-ДИХЛОРАЦЕНАФТЕНА В СИСТЕМЕ i -PrOK– i -PrOH**

Оценены скорости дегидрохлорирования галогензамещенных *цис*- и *транс*-1,2-дихлораценафтонов в системе i -PrOK– i -PrOH. Значительные различия скоростей позволяют надежно идентифицировать *цис*- и *транс*-изомеры 1,2-дихлоридов аценафтена.

Ключевые слова: элиминирование, *цис*- и *транс*-1,2-дихлораценафтен, аценафтилен.

1,2-Дигалогенпроизводные аценафтена являются доступными и удобными исходными веществами для получения различных функциональных производных аценафтена: 1,2-диолов [1], их моно- и диацетатов [2, 3], аценафтиленов [4], а также благодаря циклическому строению представляют интерес как модельные соединения для изучения механизмов реакций, протекающих у алифатического атома углерода, в частности, реакций нуклеофильного замещения и элиминирования [5–7]. Как показали авторы работ [7–9], *цис*- и *транс*-изомеры 1,2-дихлор-, 1,2-дифтор- и 1,2-дибромаценафтена, являясь диастереомерами, имеют разные температуры плавления, дипольные моменты, а также имеют характерные различия в ЯМР ^1H спектрах: химические сдвиги метиновых протонов *цис*-1,2-дигалогенидов на 0,05–0,07 м.д. смещены в область более слабых полей по отношению к соответствующим сдвигам для *транс*-изомеров, и несимметрично замещенные в ароматическом ядре *цис*- и *транс*-изомеры имеют разный характер спин-спинового взаимодействия этих протонов. Все вышеперечисленные различия позволяют эффективно проводить их разделение и идентификацию. Однако существенным неудобством идентификации 1,2-дигалогенпроизводных на основании различий в ЯМР спектрах или значений дипольных моментов является необходимость синтеза обоих возможных диастереомеров. Для идентификации 1,2-дихлорзамещенных аценафтена мы попытались использовать особенности их химического поведения, а именно существенно различные скорости дегидрогалогенирования *цис*- и *транс*-1,2-дигалогенпроизводных аценафтена под действием основания.

Изучению механизма элиминирования галогеноводородов посвящены работы [5–7]. Авторы работы [7] установили, что реакция дегидрогалогенирования *транс*-1,2-дигалогенидов аценафтена (бромхлор-, дихлор-, хлорфтор- и дифтор-) *трет*-бутоксидом калия в *трет*-бутаноле является $(\text{E1cb})_1$ процессом и протекает как *син*-элиминирование. С этим механизмом согласуется предпочтительное элиминирование HF от *транс*-1-хлор-

2-фтораценафтена и установленный порядок уходящих групп: $F > Cl \sim Br$. Карбанионный механизм согласуется с результатами работы [5], где установлено, что элиминирование HCl от *цис*-1,2-дихлораценафтена под действием $NaOH$ в этаноле проходило в 750 раз быстрее, чем для *транс*-изомера. При использовании системы $EtOK-EtOH$ скорость при *син*-элиминировании в ряду $Br > Cl > F$ падает [7], на основании чего авторами был предположен $E2$ механизм. Однако обнаруженный эффект уходящих групп оказался небольшим и стадийный механизм поэтому не может быть полностью исключен. Для *анти*-элиминирования от *цис*-1,2-дигалогенаценафтен в системе $EtOK-EtOH$ наблюдается значительный эффект уходящей группы и влияния галогена в β -положении на скорость реакции [7], что дает основание постулировать синхронный $E2$ механизм.

Итак, для *цис*-1,2-дигалогенидов с высокоосновными реагентами реакция элиминирования, вероятно, протекает по анионоподобному $E2$ механизму, и скорость ее больше, чем с *транс*-изомером. В цитируемых работах [5–7], практически исчерпывающих список публикаций по кинетике элиминирования 1,2-дигалогенидов аценафтена, в качестве субстратов использованы лишь *цис*- и *транс*-1,2-дихлориды незамещенного аценафтена. Изучение реакционной способности серии замещенных в ядре 1,2-дихлоридов может привести к более убедительным заключениям о механизме обсуждаемой реакции.

С синтезом диастереомерных пар галогензамещенных 1,2-дихлораценафтена [8] появилась возможность сравнения скоростей их дегидрохлорирования в условиях, исключающих конкуренцию реакций элиминирования и замещения, а также возможность проявления полярного влияния заместителей в ароматическом ядре на скорость элиминирования. С целью расширения набора диастереомерных пар замещенных 1,2-дихлораценафтена дополнительно были синтезированы *цис*- и *транс*-1,2-дихлориды 5,6-дихлор-, 5,6-дибром- и 3,5,6-трибромаценафтена (I д-ж, II д-ж). Синтез проводили по методикам получения 1,2-дихлоридов 5-галогензамещенных аценафтена, описанных в [8]. Строение синтезированных соединений было доказано методом ЯМР 1H спектроскопии. Также для полученных веществ были измерены дипольные моменты (табл. 1), которые определяли по второму методу Дебая [10] в бензоле при $25,0 \pm 0,1$ °C в интервале массовых долей веществ 0,2–1,5%. Молярную поляризацию $P_{2\infty}$ вычисляли по методу Хальверштадта и Камлера [11] с аналитической экстраполяцией зависимостей $\epsilon_{12} - w_2$ и $\nu_{12} - w_2$ в виде $\epsilon_{12} = \epsilon_1 + \alpha w_2$ и $\nu_{12} = \nu_1 + \beta w_2$ к «бесконечно-му» разбавлению (здесь и ниже индексы принадлежат: 1 — растворителю, 2 — веществу, 12 — раствору).

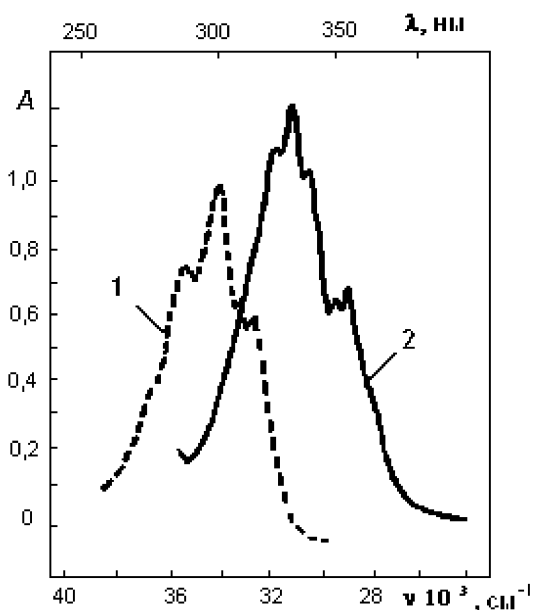
Массовую долю вещества, удельный объем и диэлектрическую проницаемость растворов вычисляли по формулам:

$$w_2 = m_2 / m_{12} ,$$

$$\nu_{12} = V_{12} / m_{12} ,$$

$$\epsilon_{12} = 1,2727 (c_{12} - c)/(c_1 - c) + 1,$$

Ход реакций дегидрохлорирования контролировали спектрофотометрически. Электронные спектры поглощения исходных *цис*- и *транс*-1,2-дихлоргалогензамещенных аценафтен и продуктов реакции элиминирования — 1-хлоргалогензамещенных аценафтиленов (III) — отличаются до такой степени, что для регистрации кинетической кривой было возможным в качестве аналитических длин волн использовать длинноволновый максимум в спектре 1-хлораценафтиленов (III). Характерными являются различия в спектрах *транс*-5-бром-1,2-дихлораценафтена и продукта его дегидрохлорирования — 5-бром-1-хлораценафтилена (рис.). Аналитические длины волн, использованные при регистрации кинетических кривых в случае замещенных 1,2-дихлораценафтена, приведены в экспериментальной части.



УФ спектры *транс*-5-бром-1,2-дихлораценафтена (1) и 5-бром-1-хлораценафтилена (2), (*i*-PrOH, $l = 1,002 \text{ см}$, $c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$)

транс-1,2-Дихлориды реагировали сравнительно медленно. Это позволило фиксировать расходование субстратов без особых трудностей (табл. 2). Для обеспечения приемлемой скорости образования 1-хлораценафтиленов из *цис*-1,2-дихлоридов галогензамещенных аценафтена и возможности ее измерения, концентрацию изопропилата калия (ИПК) пришлось снизить до $(3-3,3) \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$. Для стандартизации использовали метод определения концентрации *i*-PrOK, основанный на чрезвычайно большой реакционной способности *цис*-1,2-дибромаценафтена, по количеству 1-бромаценафтилена, образующегося из *i*-PrOK в избытке *цис*-1,2-дибромаценафтена [17].

Таблица 2

Константы скоростей реакций дегидрохлорирования замещенных *цис*- и *транс*-1,2-дихлораценафтена в системе *i*-PrOK-*i*-PrOH ($t=20.0\pm 0.1^\circ\text{C}$)

№	Исходные концентрации, моль/л		$k_2 \cdot 10^2$, л/(моль·с)	№	Исходные концентрации, моль/л		$k_2 \cdot 10^2$, л/(моль·с)
	[<i>i</i> -PrOK] · 10 ⁴	[Субстрат] · 10 ⁵			[<i>i</i> -PrOK] · 10 ⁴	[Субстрат] · 10 ⁵	
Ia	3,24	8,69	4708	IIa	238	8,44	16,0
Iб	3,24	8,70	2195	IIб	258	8,45	13,5
Iв	3,24	8,76	1107	IIв	258	8,43	3,85
Iг	3,24	8,68	130	IIг	258	8,48	0,15
Id	3,24	8,69	55000*	IIд	15,5	8,40	169
Ie	3,24	8,69	23000*	IIе	15,5	8,52	130
Iж	3,24	8,66	31000*	IIж	15,5	8,48	159

* — Оценочные величины.

Для 5-галогенозамещенных *цис*- и *транс*- 1,2-дихлораценафтенатов наблюдается хорошая корреляция с σ -константами Гаммета заместителей:

цис-изомеры: $\lg k = 5,17 \sigma + 0,37$, $r = 0,90$;

транс-изомеры: $\lg k = 4,45 \sigma - 1,83$, $r = 1$.

Видно, что с увеличением σ -константы скорость реакции увеличивается. Это свидетельствует об анионном переходном состоянии, что согласуется с известными литературными данными по дегидрогалогенированию *транс*-изомеров со смешанными галогенами (бромхлор-, дихлор-, хлорфтор- и дифтор-), которые идентифицировали механизм этой реакции как E1cb [7].

В дополнение к полученным данным мы провели дегидрохлорирование *цис*- и *транс*-1,2-дихлораценафтена и *транс*-5-бром-1,2-дихлораценафтена *i*-PrOK в *i*-PrOH. Оказалось, что в процессе реакции для первых двух веществ дейтериеобмена практически не наблюдается. В случае *транс*-5-бром-1,2-дихлораценафтена около 11% продукта элиминирования содержит дейтерий. Эти результаты позволяют уточнить положение пути дегидрохлорирования незамещенных 1,2-дихлоридов в спектре механизмов элиминирования как близкого к (E1cb)₁, а для *транс*-5-бром-1,2-дихлораценафтена — смещенных в сторону анионного механизма, близкого к (E1cb)_R.

Для незамещенных *транс*- и *цис*-1,2-дихлораценафтенатов, их 5-галогензамещенных, а также *транс*-дихлоридов 5,6- и 3,5,6-галогензамещенных эффективные константы скоростей (табл. 2) определены достаточно точно, о чем свидетельствуют статистические оценки для этих величин. Для *цис*-1,2-дихлор-5-галогензамещенных использованная методика определения констант, очевидно, достигает предела необходимой точности. Даже при снижении концентрации *i*-PrOK для них удается регистрировать кинети-

ческую кривую (после проведения смешения субстрата и реагента), начиная лишь со степеней превращения субстрата в 30-40%. Еще в большей степени методика оказывается несовершенной для 5,6- и 3,5,6-галогензамещенных *цис*-1,2-дихлораценафта. В случае этих соединений реакция практически завершается за время смешения реагентов. По этой причине величины k_2 для 5,6-дихлор-, 5,6-дибром- и 3,5,6-трибромзамещенных *цис*-1,2-дихлораценафта являются лишь оценочными. В дальнейшем, очевидно, придется использовать для определения скорости дегидрохлорирования этих соединений иные, например, струйные методы [18].

Выбранный кинетический тест для подтверждения конфигурации 1,2-дихлоридов оказался вполне надежным. Для 5-замещенных 1,2-дихлораценафта можно ожидать, что установление конфигурации по результатам абсолютных кинетических измерений, т. е. только для одного из изомеров, может оказаться вполне определенным.

Экспериментальная часть

Реакцию дегидрохлорирования проводили непосредственно в кварцевых кюветах на установке, включающей спектрофотометр СФ-26 с термостатированным блоком для кювет. ЯМР ^1H спектры измерены на приборе Bruker WM 250, растворитель CDCl_3 , эталон — ТМС. УФ спектры регистрировали на спектрофотометре Specord UV-Vis, растворитель *i*-PrOH.

цис- и *транс*-1,2-Дихлорзамещенные 5-галогенпроизводных аценафта (Ia-г, IIa-г) получали по методу [8].

***цис*-1,2-Дихлор-5,6-дибромаценафтен (Id).** Раствор 2 г (6,45 ммоль) 5,6-дибромаценафтилена в 22 мл четыреххлористого углерода при 4—5 °С насыщали сухим хлором до привеса 0,48 г, после чего выдерживали 2 ч. Отфильтровали 1 г продукта с т.пл. 175—176 °С. После кристаллизации из хлороформа получили 0,45 г дихлорида (Id) (18,3 %) в виде светло-оранжевых игл, т.пл. 185—186 °С [19]. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д., J , Гц: 5,79 с (2H), (H^1+H^2); 7,41 д (2H), $J_{34}=7,5$ (H^3+H^8); 7,98 д (2H), $J_{78}=7,5$ (H^4+H^7).

***транс*-1,2-Дихлор-5,6-дибромаценафтен (IIд).** К перемешиваемой смеси 1,3 г (15 ммоль) диоксида марганца, 3,1 г (10 ммоль) 5,6-дибромаценафтилена и 10 мл тетрагидрофурана при 45 °С постепенно добавили 6,5 г (60 ммоль) триметилхлорсилана (TMCS), после чего выдержали при 60 °С в течение 45 мин. Наблюдалось потемнение и увеличение вязкости раствора. Смесь охладили, разбавили 50 мл воды и экстрагировали бензолом. Экстракт промыли водой, сушили хлоридом кальция, испарили растворитель и получили 3,7 г продукта. После двукратной кристаллизации из хлороформа получили 0,5 г чистого дихлорида (IIд) (13,1%) в виде светло-оранжевых игл, т.пл. 184,5—185,5 °С. При смешении с образцом *цис*-дихлорида (Id) наблюдалась депрессия температуры плавления. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д., J , Гц: 5,65 с (2H), (H^1+H^2); 7,41 д (2H), $J_{34}=7,5$ (H^3+H^8); 7,02 д (2H), $J_{78}=7,5$ (H^4+H^7). УФ спектр, $\lambda_{\text{макс}}$, нм ($\lg \epsilon$): 302 (3,91), 315 (4,07), 329 (3,95), 334 (3,91). Найдено, %: C 37,80, 37,91; H 1,66, 1,70; Cl+Br 60,17, 60,40. $\text{C}_{12}\text{H}_6\text{Br}_2\text{Cl}_2$. Вычислено, %: C 37,84; H 1,59; Cl+Br 60,58.

цис-1,2,5,6-Тетрахлораценафтен (Ie). Раствор 2,21 г (10 ммоль) 5,6-дихлораценафтилена в 22 мл четыреххлористого углерода при 4—5°C насыщали сухим хлором до привеса 0,72 г, после чего выдержали 2 ч. Отфильтровали 0,9 г продукта (Ie). После кристаллизации из дихлорэтана получили 0,39 г (13,4 %) светло-оранжевых игл, т.пл. 171—172°C [19]. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д., J , Гц: 5,82 с (2H), (H^1+H^2); 7,48 д (2H), $J_{34}=7,5$, (H^3+H^8); 7,68 д (2H), $J_{78}=7,5$ (H^4+H^7).

транс-1,2,5,6-Тетрахлораценафтен (Ie). Получали аналогично (Id), используя 1,3 г (15 ммоль) диоксида марганца, 2,21 г (10 ммоль) 5,6-дихлораценафтилена в 10 мл ТГФ и 6,5 г (60 ммоль) TMCS. Получили 2,75 г продукта, после двукратной кристаллизации которого из хлороформа получили 0,75 г (25,7 %) чистого тетрахлорида (Ie), т. пл. 180—181,5°C. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д., J , Гц: 5,68 с (2H), (H^1+H^2); 7,50 д (2H), $J_{34}=7,5$ (H^3+H^8); 7,72 д (2H), $J_{78}=7,5$ (H^4+H^7). УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм ($\lg \epsilon$): 299 (3,89), 311 (4,05), 325 (3,91). Найдено, %: C 49,30, 49,52; H 2,13, 2,15; Cl+Br 48,57, 48,80. $\text{C}_{12}\text{H}_6\text{Cl}_4$. Вычислено, %: C 49,36; H 2,07; Cl+Br 48,57.

цис-3,5,6-Трибром-1,2-дихлораценафтен (Iж). В раствор 3 г 3,5,6-трибромаценафтилена в 25 мл хлороформа пропускали хлор до привеса 0,6 г. Раствор охладили до 4—6°C и выдержали 30 мин, после чего отфильтровали 0,9 г продукта. После кристаллизации из хлороформа получили 0,65 г (18 %) чистого дихлорида (Iж) в виде бесцветных кристаллов, т.пл. 186—187°C. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д., J , Гц: 5,80 кв (1H), $J_{12}=6,6$, $J_{18}=1,0$ (H^1); 5,83 д (1H), $J_{12}=6,6$ (H^2); 8,32 с (1H), (H^4); 7,85 д (1H), $J_{78}=7,5$ (H^7), 7,45 д (1H), $J_{78}=7,5$, $J_{18}=1,0$ (H^8). УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм ($\lg \epsilon$): 303 (3,79), 312 (3,87), 323 (3,74). Найдено, %: C 31,15, 31,40; H 1,32, 1,40; Cl+Br 67,80, 67,75. $\text{C}_{12}\text{H}_5\text{Br}_3\text{Cl}_2$. Вычислено, %: C 31,35; H 1,10; Cl+Br 67,56.

транс-3,5,6-Трибром-1,2-дихлораценафтен (IIж). Получали аналогично (Id), используя 0,77 г (8,85 ммоль) диоксида марганца, 2,3 г (5,91 ммоль) 3,5,6-трибромценафтилена в 20 мл ТГФ и 3,85 г (35,6 ммоль) TMCS. Получили 2,65 г продукта, после двукратной кристаллизации которого из хлороформа получили 1 г (36,8 %) транс-3,5,6-трибром-1,2-дихлораценафтена (IIж), т.пл. 208,5—209,5°C. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д., J , Гц: 5,71 д (1H), $J_{18}=0,8$ (H^1); 5,67 с (1H), (H^2); 8,37 с (1H), (H^4); 7,88 д (1H), $J_{78}=7,5$ (H^7), 7,45 д (1H), $J_{78}=7,5$, $J_{18}=0,8$ (H^8). УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм ($\lg \epsilon$): 300 (3,80), 312 (3,91), 323 (3,77). Найдено, %: C 31,23, 31,20; H 1,20, 1,23; Cl+Br 67,71, 67,50. $\text{C}_{12}\text{H}_5\text{Br}_3\text{Cl}_2$. Вычислено, %: C 31,35; H 1,10; Cl+Br 67,56.

Определение концентрации раствора $i\text{-PrOK}$ — $i\text{-PrOH}$ [17]. В мерную колбу поместили 1—5 мл (3—15)·10⁻⁴ М раствора цис-1,2-дибромаценафтена в изопропанол и 1—5 мл (1,0—1,3)·10⁻³ М раствора $i\text{-PrOK}$ в $i\text{-PrOH}$ (соотношение концентраций 1:3). Испытуемый раствор $i\text{-PrOK}$ выдержали при 90±2°C 1 ч, смесь охладили, довели изопропанолом до 25 мл и фотометрировали ($\lambda=346$ нм) относительно раствора цис-1,2-дибромаценафтена той же концентрации. По экспериментально установленной калибровочной зависимости для 1-бромаценафтилена рассчитали истинную концентрацию $i\text{-PrOK}$.

Методика проведения кинетических измерений. Готовили исходные растворы 1,2-дихлорида и *i*-PrOK (табл. 2) и термостатировали их при $20 \pm 0,1$ °C в течение 40 мин. Растворы быстро смешали, одновременно включая секундомер и начиная регистрацию пропускания измерительной кюветы самописцем относительно раствора *i*-PrOK действующей концентрации. Параллельно определяли оптическую плотность раствора с полным превращением 1,2-дихлорида в 1-хлораценафтилен. Для этого смешивали исходный раствор субстрата с избытком основания, выдерживали смесь при 90 ± 1 °C в течение 1 ч. Фотометрировали полученный раствор 1-хлораценафтилена относительно раствора *i*-PrOK, взятого для дегидрохлорирования. Полученные данные обрабатывали, используя кинетическое уравнение второго порядка [21].

Фотометрирование проводили на аналитической длине волны для: *цис*- и *транс*-1,2-дихлораценафтен (Iг, IIг) — 342 нм ($\lg \varepsilon$ 3,71), *цис*- и *транс*-5-бром-1,2-дихлораценафтен (Iа, IIа) — 353 нм ($\lg \varepsilon$ 3,84), *цис*- и *транс*-1,2,5-трихлораценафтен (Iб, IIб) — 351 нм ($\lg \varepsilon$ 3,77), *цис*- и *транс*-1,2-дихлор-5-фтораценафтен (Iв, IIв) — 345 нм ($\lg \varepsilon$ 3,73), *цис*- и *транс*-5,6-дибром-1,2-дихлораценафтен (Iд, IIд) — 367 нм ($\lg \varepsilon$ 3,88), *цис*- и *транс*-1,2,5,6-тетрахлораценафтен (Iе, IIе) — 363 нм ($\lg \varepsilon$ 3,82) и *цис*- и *транс*-3,5,6-трибром-1,2-дихлораценафтен (Iж, IIж) — 366,5 нм ($\lg \varepsilon$ 3,88).

Изопропанол-D. 51,5 мл изопропилацетата нагревали в течение 26 ч с раствором NaOD в D₂O, приготовленном из 14 г металлического натрия и 25 мл D₂O, после чего отогнали образовавшийся *i*-PrOD, сушили его BaO и повторно перегоняли. Получили 25 мл *i*-PrOD, в котором по данным ГЖХ анализа содержание основного вещества составило 99,6%.

Сравнительное дегидрохлорирование в *i*-PrOK-*i*-PrOH и *i*-PrOK-*i*-PrOD. 0,0612 г *цис*-1,2-дихлораценафтена выдержали при $20 \pm 0,1$ °C с 5 мл 0,22 М раствора *i*-PrOK в *i*-PrOD. Выдержку продолжили при 90 °C в течение 2 ч, после чего реакционную смесь разбавили водой и продукт дегидрохлорирования экстрагировали бензолом, экстракт сушили сульфатом натрия, растворитель испарили. Опыт повторили в растворе *i*-PrOH. Полученные продукты анализировали методом масс-спектрометрии, а степень дейтерообмена (ДО) рассчитывали таким образом:

$$\text{ДО} = \frac{k}{k+1} \cdot 100\%,$$

где $k = \left(\frac{\sum (M+1)}{n_1} \right)_D - \left(\frac{\sum (M+1)}{n_2} \right)_H$; M, (M+1) — интенсивность пиков, соот-

ветствующих молекулярному иону (M⁺) и иону (M+1)⁺ в масс-спектрах продуктов дегидрохлорирования в дейтерированном (D) и недейтерированном (H) спиртах; n₁, n₂ — количество спектрограмм.

Список литературы

1. Graebe C., Jequier J. Ueber Acenaphthenon // Lieb. Ann. — 1896. — Bd. 290. — S. 195—204.
2. Петренко Г. П., Аникин В. Ф. Галогенпроизводные аценафтиленгликоля. II. 5-Галогензамещенные аценафтиленгликоля. // Журн. орган. химии. — 1973. — Т. 9, № 4. — С. 786—791.
3. Петренко Г. П., Аникин В. Ф. Галогенпроизводные аценафтиленгликоля. I. Синтез 5,6-дихлораценафтиленгликоля. // Журн. орган. химии. — 1972. — Т. 8, № 5. — С. 1061—1064.
4. Аникин В. Ф., Фадель М. А. 1,2-Производные аценафтилена XII. Дебромирование галогензамещенных Е-1,2-дибромаценафтена // Журн. орган. химии. — 1994. — Т. 30, № 2. — С. 273—275.
5. Cristol S. J., Stermitz F. R., Ramey P. S. Mechanisms of elimination reactions. XVII. The *cis*- and *trans*-1,2-dichloroacenaphthenes; *trans*-dibromoacenaphthene // J. Am. Chem. Soc. — 1956. — Vol. 78, № 11. — P. 4939—4941.
6. Baccocchi E., Ruzziconi R., Sebastiani G. V. Irreversible E1cB mechanism in the *syn* elimination from 1,2-dihaloacenaphthenes promoted by potassium *tert*-butoxide // J. Chem. Soc. Chem. Commun. — 1980. — № 17. — P. 807—808.
7. Baccocchi E., Ruzziconi R., Sebastiani G. V. Concerted and stepwise mechanisms in the elimination from 1,2-dihaloacenaphthenes promoted by potassium *tert*-butoxide and potassium ethoxide in the corresponding alcohols // J. Org. Chem. — 1982. — Vol. 47, № 17. — P. 3237—3241.
8. Аникин В. Ф., Фадель М. А. 1,2-Производные аценафтилена. XIII. Синтез и установление конфигурации 5-галогензамещенных 1,2-дихлораценафтена // Журн. орган. химии. — 1994. — Т. 30, № 2. — С. 276—280.
9. Anikin V. F., Veduta V. V., Merz A. Stereochemistry of the addition of bromine to acenaphthylene derivatives: substituent and solvent effects // Monatsh. Chem. — 1999. — Vol. 130, № 5. — P. 681—690.
10. Минкин В. И., Осипов О. А. Жданов Ю. А. Дипольные моменты в органической химии. — Л.: Химия, 1968. — 248 с.
11. Halverstadt J. F., Kumler W. D. Solvent polarization error and its elimination in calculating dipole moments // J. Am. Chem. Soc. — 1942. — Vol. 64, № 12. — P. 2988—2992.
12. Urbanski T., Wolff M. Acenaftenon-1 i jego pochodne. I. O selektywnym utlenianiu acenaftenu i jego nitrowych pochodnych // Roczn. chem. — 1965. — Vol. 39, № 10. — P. 1447—1452.
13. Rogers M. T., Cristol S. J. The electric moments and configurations of some *cis* — *trans* isomers // J. Am. Chem. Soc. — 1955. — Vol. 77, № 2. — P. 764—765.
14. Cantrell T. S., Shechter H. Reactions of dinitrogen tetroxide with acenaphthylene. Diels-Alder reactions and photodimerizations of 1-nitro- and 1,2-dinitroacenaphthylenes // J. Org. Chem. — 1968. — Vol. 33, № 1. — P. 114—118.
15. Bernardinelli G., Gerdil R. The crystal and molecular structure of *cis*-1,2-dichloroacenaphthene // Acta crystallogr. — 1974. — Vol. B 30, № 6. — P. 1594—1597.
16. Le Bihan P. R. T., Perucaud M. C. Structures atomiques du *trans*-1,2-dibromoacenaphthene antipodes // Acta crystallogr. — 1972. — Vol. B 28, № 2. — P. 629—634.
17. Левандовская Т. И. Синтез и свойства 1,2-дигалогензамещенных аценафтена и их производных: Дис. ... канд. хим. наук. — Одесса, 1988. — 192 с.
18. Методы исследования быстрых реакций / Под ред. Хеммис Г. — М.: Мир, 1977. — 716 с.
19. Петренко Г. П., Усаченко В. Г., Шенетуха Н. С. Галогенопроизводные аценафтилена. VII. // Журн. орган. химии. — 1970. — Т. 6, № 11. — С. 2316—2319.
20. Петренко Г. П., Тельнюк Е. Н. Галоидпроизводные аценафтилена // Журн. орган. химии. — 1966. — Т. 2, № 4. — С. 722—727.
21. Денисов Е. Т. Кинетика гомогенных химических реакций. — М.: Высшая школа, 1978. — 367 с.

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

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова

вул. Дворянська, 2, 65082, Одеса, Україна; e-mail: anikin_vf@paco.odessa.ua

1,2-ПОХІДНІ АЦЕНАФТИЛЕНУ.

ДЕГІДРОХЛОРУВАННЯ ГАЛОГЕНОЗАМІЩЕНИХ *цис*- і

***транс*-1,2-ДИХЛОРОАЦЕНАФТЕНУ В СИСТЕМІ *i*-PrOK–*i*-PrOH**

Резюме

Оцінено швидкості дегідрохлорування галогенозаміщених *цис*- і *транс*-1,2-дихлороаценафтенів в системі *i*-PrOK–*i*-PrOH. Значні відмінності швидкостей дозволяють надійно ідентифікувати *цис*- і *транс*- ізомери дихлоридів аценафтену.

Ключові слова: елімінування, *цис*- і *транс*-1,2-дихлороаценафцени, аценафтилен.

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

Odessa National University, Department of Organic Chemistry,

Dvoryanskaya St, 2, Odessa, 65082, Ukraine

1,2-DERIVATIVES OF ACENAPHTHYLENE.

DEHYDROCHLORINATION OF HALOGENOSUBSTITUTED *cis*-

AND *trans*-1,2-DICHLOROACENAPHTHENES IN THE SYSTEM

***i*-PrOK–*i*-PrOH**

Summary

The rates of dehydrochlorination in core halogenosubstituted *cis*- and *trans*-1,2-dichloroacenaphthenes promoted by *i*-PrOK in *i*-PrOH have been evaluated. Considerable rate differences allow to identify dichlorides as *cis*- and *trans*- isomers.

Key words: elimination, *cis*- and *trans*-1,2-dichloroacenaphthenes, acenaphthylene.

УДК 615.015.154

И. А. Кравченко^{1,2}, Ю. А. Бойко¹, Н. С. Новикова²

¹ Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова,
кафедра фармацевтической химии
65082, Украина, г. Одесса, ул. Дворянская, 2

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

ВЛИЯНИЕ ХОЛЕСТЕРИНА И ЕГО ЭФИРОВ НА ПРОНИКНОВЕНИЕ 7-БРОМ-5-2'-(ХЛОР)ФЕНИЛ-1,2-ДИГИДРО-3Н-1,4-БЕНЗОДИАЗЕПИН-2-ОНА ЧЕРЕЗ РОГОВОЙ СЛОЙ КОЖИ *IN VITRO*

Трансдермальный способ введения является одним из перспективных путей введения лекарственных препаратов. Разработка новых усилителей чрезкожной проницаемости является одним из способов повышения эффективности трансдермального пути введения. Перспективными усилителями трансдермальной проницаемости являются сложные эфиры холестерина. Нами были исследованы производные холестерина и жирных кислот, как потенциальные усилители трансдермального введения *in vitro* 7-бром-5-2'-(хлор)фенил-1,2-дигидро-3Н-1,4-бензодиазепин-2-она.

Ключевые слова: трансдермальный, холестерин, эфиры, 7-бром-5-2'-(хлор)фенил-1,2-дигидро-3Н-1,4-бензодиазепин-2-он.

Введение. На сегодняшний момент одной из важных проблем фармацевтической химии является разработка новых путей введения лекарственных препаратов. Одним из перспективных путей введения является трансдермальный. Данный путь введения имеет ряд преимуществ по сравнению с остальными широко распространенными путями введения — безболезненность, пролонгированное действие, поддержание постоянных концентраций лекарственного вещества [1].

Высокое содержание холестерина в составе межклеточного вещества а также мембранного матрикса позволяет предположить его влияние на проникновение производных 1,4-бензодиазепина [2]. Кроме холестерина в состав эпидермиса входят его эфиры, способные повлиять на конформацию клеточных мембран, что делает их возможными кандидатами на роль трансдермального усилителя проницаемости. В качестве объекта исследований нами были выбраны холестерин и его эфиры с жирными кислотами, как потенциальные усилители проницаемости кожи.

При введении седативных веществ важное значение имеет их путь поступления в организм. Для фармацевтических препаратов данной группы трансдермальный путь введения является одним из наиболее оптимальных [3]. Это обуславливает выбор в качестве действующего вещества исследованных трансдермальных терапевтических систем (ТТС) — 7-бром-5-2'-(хлор)фенил-1,2-дигидро-3Н-1,4-бензодиазепин-2-она (1).

Материалы и методы. Для изготовления ТТС использовался поливиниловый спирт (30%) и пропиленгликоль в соотношении 1:1. Количество водимого в состав 7-бром-5-2'-(хлор)фенил-1,2-дигидро-3Н-1,4-бензодиазепин-2-она составляло 1,7 мг на 1 г ТТС, количество водимого усилителя — 10% от массы ТТС.

Для получения эпидермиса использовались молодые крысы-самцы. Отделение эпидермиса от дермы проводилось посредством выдерживания кожи в 1,5 % р-ре трипсина (250 Е/мг) в течении 24 ч при температуре 4 °С, и последующем термостатировании при 37 °С в течении 3 ч.

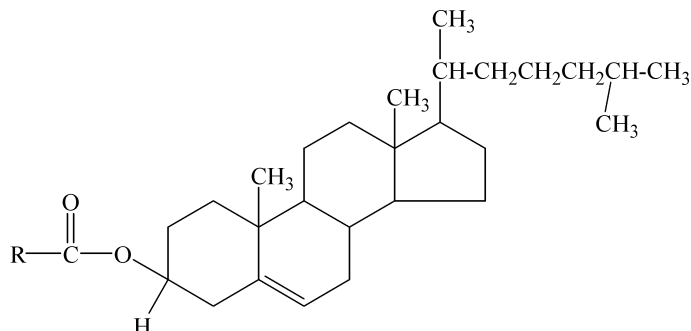
Полученный эпидермис закреплялся в трансдермальных ячейках Фрэнкса, после чего на него наносили ТТС и выдерживали в течение 1, 2, 3, 6, 18, 24 ч. Количество проникшего вещества определяли методом жидкостной сцинтилляционной фотометрии.

Результаты и обсуждение. Эфиры холестерина и алифатических жирных кислот представляют собой термотропные жидкие кристаллы, которые образуются в результате нагревания твердого кристалла и существуют в определенной области температур [4]. Если мезоморфизм наблюдается при нагревании и при охлаждении соединения, то мезофаза называется энантиотропной. Если мезоморфизм наблюдается только при охлаждении из изотропной жидкости, то мезофаза называется монотропной и температуры фазовых переходов заключаются в скобки [5]. Температуры фазовых переходов эфиров холестерина и жирных кислот представлены в табл. 1.

Таблица 1

Температуры фазовых переходов эфиров холестерина и жирных кислот

№	R	Cr	S	T , °C	T , °C	Ch	T , °C	I
1	C_5H_{11}	·	99,5	—	—	·	101,5	·
2	C_8H_{17}	·	80,5	(·	77,5)	·	92,0	·
3	C_9H_{19}	·	85,5	(·	81,5)	·	92,5	·
4	$C_{10}H_{21}$	·	92,5	(·	81,9	·	90,0)	·
5	$C_{11}H_{23}$	·	92,0	(·	81,5	·	87,8)	·
6	$C_{12}H_{25}$	·	63,5	·	78,8	·	84,8	·
7	$C_{13}H_{27}$	·	71,4	·	79,3	·	84,1	·
8	$C_{15}H_{31}$	·	76,3	(·	72,0)	·	79,8	·
9	$C_{17}H_{35}$	·	83,0	(·	75,5	·	79,5)	·



Примечание:

Cr — твердый кристалл

S — смектическая модификация мезофазы

Ch — холестерическая модификация мезофазы

I — изотропная жидкость

· — наличие соответствующей мезофазы

— — отсутствие мезофазы

В качестве усилителей проницаемости кожи исследовали ряд эфиров холестерина и жирных кислот с длиной кислотного остатка от 6 до 18 атомов углерода. Последовательное увеличение временных интервалов выдерживания ТТС позволило оценить кинетику проникновения 7-бром-5-2'-(хлор)фенил-1,2-дигидро-3Н-1,4-бензодиазепин-2-она через роговой слой кожи. Все исследованные соединения в зависимости от длины кислотного остатка и способности усиливать проницаемость кожи можно для удобства разделить на несколько групп. Первую — с длиной кислотного остатка от 6 до 11 атомов углерода и вторую — от 12 до 18 атомов углерода. Необходимо отметить полное отсутствие усиления проницаемости кожи при использовании холестерина, более того, он препятствовал проникновению активного вещества, по сравнению с контрольной системой. Сравнение кинетики проникновения соединения (1) при использовании в качестве усилителя холестерина и ТТС без усилителей приведено на рис. 1.

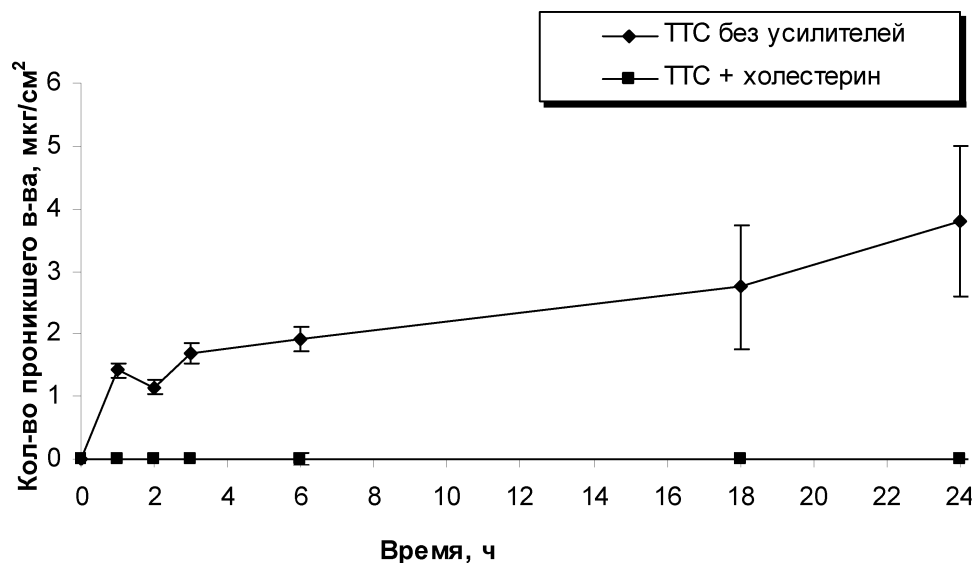


Рис. 1. Кинетика проникновения соединения (1) из базовой системы и при добавлении к ней холестерина

В группе эфиров с длиной боковой цепи от 6 до 11 атомов углерода наблюдалось последовательное увеличение усиливающей активности с ростом длины боковой цепи до 10 углеродных атомов (рис. 2).

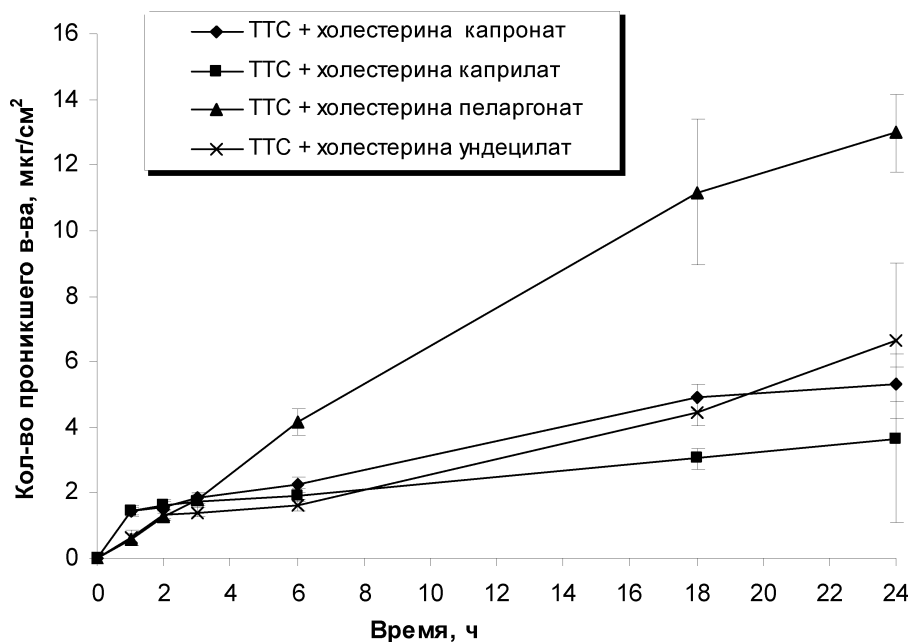


Рис. 2. Кинетика проникновения соединения (1) при добавлении к базовой системе эфиров холестерина с длиной боковой цепи от 6 до 11 атомов углерода

При этом максимальные показатели проникновения были зафиксированы при использовании пеларгоната (С9) холестерина (12,98 мкг, время экспозиции 24 часа), что в ~4 раза выше значений для контрольной системы (3,79 мкг, время экспозиции 24 часа). Скорость проникновения составила 0,54 мкг/см²/ч и 0,158 мкг/см²/ч (табл. 2).

Таблица 2

Фармакокинетические показатели для проникшего вещества

Название	Количество проникшего вещества за 24 ч, мкг	Скорость проникновения, мкг/см²/ч
Базовая система (б.с.)	3,79	0,158
Б.с. + холестерин	0	0
Б.с. + холестерил капронат	5,3	0,22
Б.с. + холестерин каприлат	3,65	0,152
Б.с. + холестерил пеларгонат	12,98	0,54
Б.с. + холестерил ундецилат	6,64	0,276
Б.с. + холестерил лаурат	82,39	3,43
Б.с. + холестерил тридецилат	10,14	0,422
Б.с. + холестерил миристинат	6,08	0,253
Б.с. + холестерил стеарат	44,04	1,835

Наиболее высокие показатели проникновения соединения (1) соответствовали эфирам холестерина с кислотным остатком от 12 до 18 атомов углерода (рис. 3).

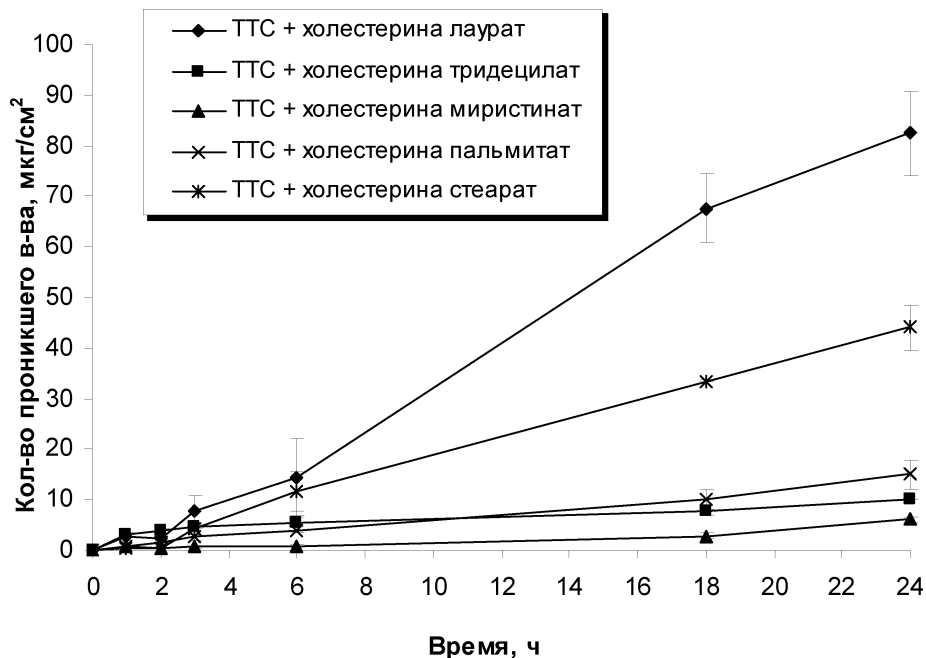


Рис. 3. Кинетика проникновения соединения (1) при добавлении к базовой системе эфиров холестерина с длиной боковой цепи от 12 до 18 атомов углерода

Для лаурата (C12) холестерина была зафиксирована максимальная способность (из всего рассмотренного ряда) усиливать проникновение соединения (1) через роговой слой кожи (82,39 мкг, время экспозиции 24 часа). Скорость проникновения при этом составила 3,43 мкг/см²/ч (табл.2). Интересные данные были получены для стеарата (C18) холестерина. По усиливающей способности он уступает лаурату холестерина всего в 2 раза, хотя его ближайший исследованный гомолог — пальмитату — почти в 6 раз. Возможно, это связано со специфическим встраиванием стеаринового эфира холестерина либо его производных в матрикс клеточных мембран.

Таким образом, в результате проведенного исследования было показано, что эфиры холестерина и насыщенных жирных кислот способствуют усилению проницаемости рогового слоя кожи крыс для 7-бром-5-2'-(хлор)фенил-1,2-дигидро-3Н-1,4-бензодиазепин-2-она. Наибольшее усиливающее действие оказывает эфир холестерина и лауриновой кислоты.

Литература

1. Губина Т. Н., Ковалёв И. П. Трансдермальные терапевтические системы / В кн. Технология и стандартизация лекарств. — Х., 1996. — 328 с.
2. Кравченко И. А., Андронати С. А., Ларионов В. Б. Физико-химические основы усиления трансдермального введения лекарственных препаратов. — Одесса: Астропринт, 2002. — 224 с.
3. Кравченко И. А. Трансдермальное введение лекарственных препаратов. — Одесса: Астропринт, 2001. — 166 с.
4. A. I. Hyalatina, N. S. Novikova, L.G.Derkach, N. L. Kramarenko, O. M. Tsyguleva, V. F. Kuzin / Structure and mezmorphism of Cholesteric Liquid Crystals // Mol. Cryst. Liq. Cryst. — 1986. — v.140. — P. 11—81.
5. D. Demis, H. Demis, H. Zaichke. Feussige Kristalle in Tabullen. — Leipzig: Deuscher Verlag fur Grundstoffindeustree, 1974. — S. 278.

І. А. Кравченко^{1,2}, Ю. О. Бойко¹, Н. С. Новикова²

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

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

ВПЛИВ ХОЛЕСТЕРИНУ ТА ЙОГО ЕСТЕРІВ НА ПРОНИКНІСТЬ 7-БРОМ-5-2'-(ХЛОР)ФЕНІЛ-1,2-ДИГІДРО-3Н-1,4-БЕНЗОДІАЗЕПІН- 2-ОНУ КРІЗЬ РОГОВИЙ ШАР ШКІРИ *IN VITRO*

Резюме

Трансдермальний спосіб введення є одним з перспективних шляхів введення лікарських засобів. Розробка нових підсилювачів крізьшкірної проникності є одним з способів підвищення ефективності трансдермального шляху введення. Перспективними підсилювачами трансдермальної проникності є похідні холестерину. Нами були досліджені естери холестерину та жирних кислот, як потенційні підсилювачі трансдермального введення 7-бром-5-2'-(хлор)феніл-1,2-дигідро-3Н-1,4-бензодиазепін-2-ону крізь шкіру *in vitro*.

Ключові слова: трансдермальний, холестерин, естери, 7-бром-5-2'-(хлор)феніл-1,2-дигідро-3Н-1,4-бензодиазепін-2-он

I. A. Kravchenko^{1,2}, Yu. A. Boyko¹, N. S. Novikova²

¹ Odessa National University, Department of Pharmaceutical Chemistry
65082, Ukraine, Odessa, 2, Dvoryanskaya St.

² AV Bogatsky Physics-Chemical Institute of NAS of Ukraine
65080, Ukraine, Odessa, 86, Lyustdorfskaya St.

**THE INFLUENCE OF CHOLESTEROL AND ITS ESTERS ON THE
PENETRATION OF 7-BROM-5-2'-(CHLORO)PHENYL-1,2-DIHYDRO-3H-
1,4-BENZODIAZEPIN-2-ON VIA STRATUM CORNEUM *IN VITRO***

Summary

The transdermal delivery is one of the perspective methods of drug delivery. The development of new enhancers of transdermal delivery is method to increase the efficiency of transdermal delivery. Cholesterol derivatives are perspective enhancers for transdermal delivery. We are investigating the derivatives of cholesterol and fatty acids as potentials enhancers for transdermal delivery of 7-brom-5-2'-(chloro)phenyl-1,2-dihydro-3H-1,4-benzodiazepin-2-on.

Key words: transdermal, cholesterol, esters, 7-brom-5-(2-chlorophenyl)-2,3-dihydro-1H-1,4-benzodiazepin-2-on.

УДК 541.138

А. Д. Андреев, Л. И. Короленко

Одесская национальная академия пищевых технологий,
кафедра химии и безопасности пищевых продуктов
ул. Канатная, 112, Одесса-39, 65039, Украина,
e-mail: ralaxmail@rambler.ru

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ И ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ТРОЙНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СПЛАВОВ Ni-Cr-Cd

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

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

Цель работы — установление влияния термодинамических факторов (энтропии образования никеля, титана и кадмия, изменение энтальпии и энергии Гиббса образования NiO, Cr₂O₃ и CdO) на электрокаталитическую активность тройных дисперсных сплавов никель-хром-кадмий в процессе электровосстановления кислорода.

Сплавы Ni-Cr-Cd были получены по методике [1]. Введение кадмия в тройной сплав дестабилизирует кристаллическую решетку никеля: энергия химической связи кадмия в его кристаллической решетке меньше, чем энергия химической связи никеля в кристаллической решетки никеля [2]. Ni имеет гранецентрированную кубическую (ГЦК) кристаллическую решетку, кадмий — гексагональную (ГЕК), а хром — объемноцентрированную кубическую (ОЦК) [3]. Вследствие этого кадмий и хром в сплавах с никелем искажают кристаллическую структуру никеля, увеличивают адсорбционную способность поверхности сплавов, что должно благоприятствовать росту их каталитической активности.

Было интересно изучить на примере кадмия влияние содержания третьего компонента в сплаве на его каталитическую активность. Содержание хрома в сплавах было неизменным и равнялось 6 массовым долям в %. Так как кадмий образует твердые растворы на основе никеля в небольшом интервале концентраций [4], поэтому в исследуемых сплавах его содержание варьировали от 5 до 30 массовых %.

Сплавы никель—хром—кадмий, используемые в качестве катализаторов электровосстановления кислорода, были исследованы методом суспензионного кислородного полуэлемента [5]. Это позволило выявить влияние

содержания кадмия на электрокаталитическую активность тройных сплавов и определить его оптимальное содержание.

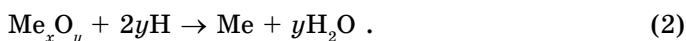
Исследования проводили в электрохимической ячейке в растворе гидроксида калия с концентрацией 0,1 моль/л при барботаже кислорода. Объем раствора в ячейке был равен 0,07 л, масса катализатора — 1г. Катализатор перемешивали на магнитной мешалке. Рабочим электродом служила платиновая пластинка площадью 1 см², электродом сравнения — окиснотрутутный электрод в том же растворе. Ток поляризации подавали от источника постоянного тока ЛИПС-1, вольтамперные характеристики снимали при катодной поляризации системы на 0,3В. По величине плотности тока, переносимого суспензией, образованной дисперсным сплавом и раствором гидроксида калия, оценивали электрокаталитическую активность этих сплавов. Сплав с содержанием кадмия равным 10%, имеет наибольшую электрокаталитическую активность (табл. 1).

Таблица 1

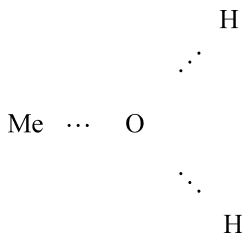
Зависимость электрокаталитической активности сплавов никель-хром-кадмий от содержания кадмия.

№ сплава	1	2	3	4	5	6
Содержание кадмия в сплаве, масс. %	5	10	15	20	25	30
Активность на 1 г сплава, А·10 ⁶	195	300	220	105	85	80

Согласно термодинамическим принципам подбора катализатора он должен химически взаимодействовать хотя бы с одним из компонентов реакции [6]. Процесс катализа реакции: $\text{H}_2 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ на поверхности металла можно рассматривать в общем случае следующим образом:



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



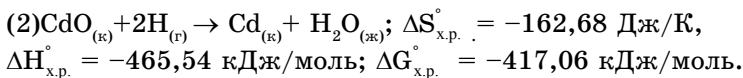
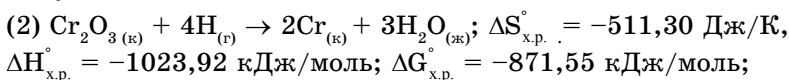
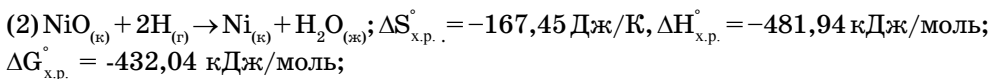
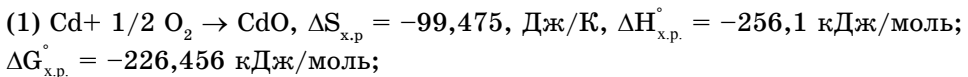
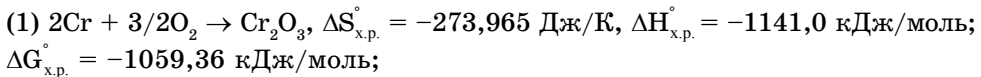
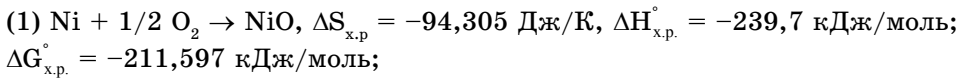
Сравнивая физические характеристики никеля, хрома и кадмия, следует отметить, что кадмий отличается и от никеля и от хрома практически по всем приведенным физическим характеристикам. [3, 7] (табл.2).

Таблица 2

Некоторые физические характеристики компонентов сплава Ni-Cr-Cd

Металл	Тип кристаллической решетки	Параметр решетки а, нм	Атомный радиус, нм	Энергия ионизации, эВ	Электроотрицательность по Полингу	Энергия решетки, кДж/моль	Работа выхода, эВ
Ni	ГЦК	0,352	0,124	7,637	1,8	360	4,50
Cr	ОЦК	0,288	0,127	6,766	1,6	354,3	4,58
Cd	ГЕК	0,298	0,156	8,994	1,7	105,8	4,10

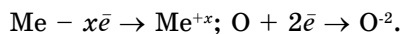
Поэтому введение его в тройной сплав должно отразиться на термодинамических свойствах сплава. Среди металлов, входящих в состав сплава, кадмий имеет наибольшую стандартную энтропию образования [7]: $S_f^\circ(\text{Ni}) = 29,86$, $S_f^\circ(\text{Cr}) = 23,76$, $S_f^\circ(\text{Cd}) = 51,76$ Дж/моль·К. Из-за чего при добавлении кадмия в сплав увеличивается энтропия тройной системы. Вследствие этого тройная система становится более реакционноспособной, что подтверждается значениями ΔS , ΔH° и ΔG° химических реакций (1) и (2):



Так как содержание хрома в изучаемых сплавах неизменно, рассмотрим влияние термодинамических факторов только в реакциях с участием никеля и кадмия. По изменению энтропии в реакции (1) и (2) можно сделать вывод, что в присутствии кадмия энтропийный фактор способствует реакции (2) в большей степени (наблюдается наименьшая убыль энтропии в случае кадмия) и практически не оказывает влияние на реакцию (1) (изменения энтропии практически одинаковы в реакциях с Ni и Cd). Энтальпийный фактор в реакциях (1) благоприятствует образованию оксида

кадмия в большей степени, чем оксидов никеля. Значения энергии Гиббса в реакциях (1) показывают, что более термодинамически вероятна реакция с кадмием, чем с никелем. Но в реакциях (2) энтальпийный и энтропийный факторы благоприятствуют образованию Ni, что также подтверждается значениями энергии Гиббса в этих реакциях (наименьшее значение ΔG° реакции в случае с Ni). Вследствие этого должен наблюдаться максимум активности тройного сплава при изменении концентрации кадмия, что согласуется с экспериментальными данными.

Наличие максимума электрокаталитической активности сплавов при изменении содержания кадмия обусловлено не только термодинамическими факторами, но и электронным фактором (электронное строение атомов Ni, Cr и Cd). В реакции (1) металл поставляет электроны кислороду при образовании оксида:



Из атомов Ni, Cr и Cd, являющихся компонентами тройного дисперсного сплава, в этом процессе наиболее активно принимают участие атомы хрома и никеля: они имеют меньшее значение энергии ионизации, чем кадмий (см. таблицу 2).

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



В этом случае главную роль играют атомы никеля, у которого наибольшее значение электроотрицательности по сравнению с Cr и Cd (см. таблицу 2). Поэтому дальнейшее повышение содержания кадмия в сплаве тормозит протекание окислительно-восстановительных реакций (1) и (2) и снижает электрокаталитическую активность сплава.

Таким образом, учитывая, что концентрация хрома в сплаве была неизменной, с увеличением содержания кадмия в нём термодинамические факторы способствуют ускорению реакции (1) и замедлению реакции (2), что подтверждается соответствующими значениями ΔG реакции (1) и (2). Влияние электронного строения атомов — компонентов изучаемого сплава проявляется в том, что при увеличении содержания в нем кадмия замедляются реакции (1) и (2). Как при отдаче электронов металлами в окислительном процессе образования поверхностных оксидов, так и при приёме электронов в процессе восстановления соответствующих оксидов, эти реакции осуществляются эффективнее в случае Ni (подтверждение значениями энергии ионизации и электроотрицательности).

В результате этого максимальное значение электрокаталитической активности тройного сплава Ni-Cr-Cd достигается при небольшой концентрации кадмия, равной 10 массовым %.

Литература

1. А.с. СССР № 1769655 МКИ Н 01 4/90 Катализатор кислородного электрода топливного элемента / Софронков А. Н., Первый Э. Н., Андреев А. Д. (СССР) — № 4866840; Заявл. 05.07.90.; Опубл. 15.06.92.
2. Соколовская Е. М. Общая химия. — М: Изд-во Моск. ун-та, 1989. — 640 с.
3. Физические величины: Справочник/ А. П. Бабицев, Н. А. Бабушкина, М. Братковский и др.; Под ред. И. С. Григорьева, Е. З. Мейлихова. — М.: Энергоатомиздат, 1991. — 1232 с.
4. Барабаш О. М., Коваль Ю. Н. Структура и свойства металлов и сплавов. Справочник. — К: Наукова думка, 1986. — 598 с.
5. Легенченко И. А., Первый Э. Н., Семизорова Н. Ф. Исследование ионизации водорода методом суспензионного полуэлемента // Электрохимия. — 1975. — 11, вып.6. — С. 929—933.
6. Крылов О. В. Гетерогенный катализ. — М.: ИКЦ Академкнига, 2004. — 679 с.
7. Краткий справочник по химии / И. Т. Горюновский, Ю. П. Назаренко, Е. Ф. Некряч — К.: Наукова Думка, 1987. — 829 с.

О. Д. Андреев, Л. И. Короленко

Одеська національна академія харчових технологій,
кафедра неорганічної та загальної хімії та безпеки харчових продуктів
вул. Канатна, 112, г. Одеса, 65039, Україна; e-mail: ralaxmail@rambler.ru

ТЕРМОДИНАМІЧНІ ЧИННИКИ ТА ЕЛЕКТРОКАТАЛІТИЧНА АКТИВНІСТЬ ПОТРІЙНИХ ДИСПЕРСНИХ СПЛАВІВ Ni-Cr-Cd

Резюме

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

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

A. D. Andreyanov, L. I. Korolenko

Odessa National Academy of Food Technologies,
Faculty of Chemistry and Safety of Foodstuff
Kanatna St., 112, Odessa, 65039, Ukraine; e-mail: ralaxmail@rambler.ru

THE THERMODYNAMIC FACTORS AND THE ELECTROCATALYTIC ACTIVITY OF THE TRIPLE DISPERSED Ni-Cr-Cd ALLOYS

Summary

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

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

УДК 577.154

С. А. Андронати^{1,2}, Е. А. Шестеренко¹, О. В. Севастьянов¹,
И. И. Романовская^{1,2}, Е. А. Семенишина¹, В. И. Павловский¹

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

² Одесский национальный университет им. И. И. Мечникова,
кафедра фармацевтической химии, ул. Дворянская, 2, Одесса, 65026, Украина

ГИДРОЛИЗ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ 7-БРОМ-3-ГИДРОКСИ-5-ФЕНИЛ- 1,2-ДИГИДРО-3Н-1,4-БЕНЗДИАЗЕПИН-2-ОНА МИКРОСОМАЛЬНОЙ ФРАКЦИЕЙ ПЕЧЕНИ СВИНЬИ

Исследован гидролиз сложных эфиров 1,4-бенздиазепин-2-она: 3-метилкарбонилокси-, 3-пентилкарбонилокси-, 3-гексилкарбонилокси- и 3-гептилкарбонилокси-7-бром-5-фенил-1,2-дигидро-3Н-1,4-бенздиазепин-2-онов выделенной методом низкоскоростной седиментации в присутствии Ca^{2+} микросомальной фракцией печени свиньи. Показано влияние рН, температуры, уровня карбоксилэстеразной активности, концентрации диметилсульфоксида на степень трансформации исследуемых субстратов. Впервые выявлено влияние длины углеродной цепи ацильного фрагмента молекулы исследуемых субстратов на степень их ферментативного гидролиза.

Ключевые слова: гидролиз, сложные эфиры, 1,4-бенздиазепин-2-оны, микросомальная фракция, печень свиньи.

Карбоксилэстеразы (КФ 3.1.1.1) млекопитающих (КЭМ), локализованные преимущественно в эндоплазматической ретикулуле гепатоцитов, осуществляют метаболизм и активацию различных по структуре лекарственных веществ и пролекарств, имеющих в своем составе сложноэфирную группу. Так, расщепление сложноэфирной связи в молекулах цилазаприла и квинаприла (ингибиторы АПФ) приводит к образованию активных метаболитов цилазаприлата и квинаприлата, соответственно [1]. Иринотекан (противоопухолевый препарат) обладает низкой цитотоксической активностью, в отличие от его метаболита, образующегося под действием карбоксилэстеразы [2]. Карбоксилэстераза катализирует гидролиз 3-ацетокси и, в меньшей степени, 6-ацетокси связи в молекуле героина с образованием моноацетилморфина и морфина, соответственно; эфирную связь метоксигруппы в молекуле кокаина [3], а также участвует в метаболизме сложных эфиров оксазепам, лоразепам (транквилизаторов бенздиазепаинового ряда) [4—6]. КЭМ обладает выраженной стереоселективностью; вследствие высокой энантиомерной чистоты получаемых продуктов, фермент, а также частично очищенные препараты карбоксилэстеразы и микросомальная фракция печени могут использоваться для получения оптически активных лекарственных веществ и пролекарств [7] и для изучения метаболизма лекарственных препаратов *in vitro*, исследования структуры и фармакологических свойств полученных метаболитов [2, 3].

Поскольку эстеразная активность печени свиньи в отношении новых производных 1,4-бенздиазепина не исследована, целью настоящей работы было изучение гидролиза сложных эфиров 7-бром-3-гидрокси-5-фенил-1,2-дигидро-3Н-1,4-бенздиазепин-2-она (II, IV—VI) микросомальной фракцией печени свиньи.

В качестве объектов исследования были выбраны 3-метилкарбонилокси-, 3-пентилкарбонилокси-, 3-гексилкарбонилокси- и 3-гептилкарбонилокси-7-бром-5-фенил-1,2-дигидро-3Н-1,4-бенздиазепин-2-оны (II, IV—VI). Данные соединения были получены согласно схемам 1 и 2.

Схема 1

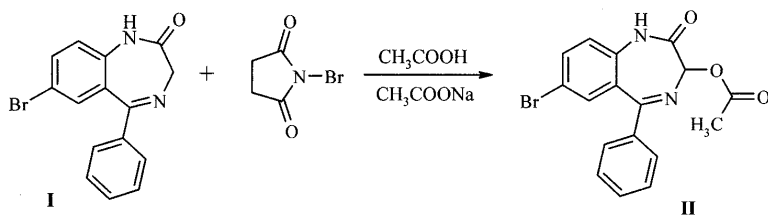
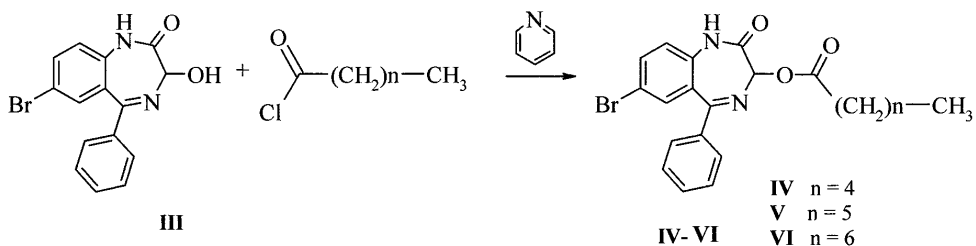


Схема 2



Экспериментальная часть

В работе использовали микросомальную фракцию печени свиньи, выделенную методом низкоскоростной седиментации в присутствии ионов Ca^{2+} [8]: охлажденную ткань печени свиньи гомогенизировали в 4 объемах (от массы печени) изотонического ($0,25$ моль/дм³) раствора сахарозы, приготовленного на трис-НCl буферном растворе ($0,01$ моль/дм³, pH 7,4), содержащем 1 ммоль/дм³ дитиотрейтола (ДТТ), фильтровали и центрифугировали при 8500 g в течение 14 мин. Осадок трижды ресуспендировали в 1 объеме (от массы печени) раствора сахарозы и центрифугировали в аналогичных условиях в течение 11 мин. Осаждение ионами Ca^{2+} проводили, добавляя к объединенной надосадочной жидкости раствор CaCl_2 (1 моль/дм³), приготовленный на трис-НCl буферном растворе ($0,01$ моль/дм³, pH 7,4), до конечной концентрации 8 ммоль/дм³, перемешивали в течение 10 мин, центрифугировали 10 мин при 10000 g, промывали 4 объемами раствора сахарозы и ресуспендировали в Na-цитратном буферном растворе, содержащем 1 ммоль/дм³ ЭДТА и ДТТ, и 20% (по объему) глицерина. Процесс выделения проводили при 0°C .

В выделенной микросомальной фракции определяли содержание белка по методу Лоури в модификации Хартри [9], отношение РНК/белок [8], эстеразную активность по нафтилацетату [9].

Степень гидролиза сложных эфиров 7-бром-3-гидрокси-5-фенил-1,2-дигидро-3Н-1,4-бенздиазепин-2-она (II, IV—VI) определяли по их убыли спектрофотометрически гидроксаматным методом при λ 540 нм [10].

Влияние pH инкубационной среды на активность карбоксилэстеразы микросомальной фракции изучали в среде — диметилсульфоксид: буферный раствор (pH 3,0—10,0) и температуре 37 °С.

Определение температурного оптимума карбоксилэстеразы микросомальной фракции проводили в интервале температур 10—60 °С при pH 8,0.

Катализируемый эстеразами выделенной микросомальной фракции гидролиз сложных эфиров 7-бром-3-гидрокси-5-фенил-1,2-дигидро-3Н-1,4-бенздиазепин-2-она (II, IV—VI) проводили в течение 2,5 часов в среде диметилсульфоксид: К-фосфатный буферный раствор (0,0167 моль/дм³, pH 8,0) 2:3, температуре 37 °С и эстеразной активности микросомальной фракции 31,2 ед/см³ — по нафтилацетату (1 ед — 1 мкмоль/мг белка·мин).

7-Бром-3-метилкарбонилокси-5-фенил-1,2-дигидро-3Н-1,4-бенздиазепин-2-он (II). К суспензии 5 г (0,016 моль) 7-бром-5-фенил-1,2-дигидро-3Н-1,4-бенздиазепин-2-она (I) в 15 мл ледяной уксусной кислоты прибавляли 5,56 г (0,03 моль) бромсукцинимиды и 2,6 г (0,03 моль) ацетата натрия. Реакционную смесь нагревали до 85° до растворения осадка (40 мин), охлаждали до комнатной температуры и оставляли на ночь. Образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали уксусной кислотой (3×10 см³), а затем водой до нейтральной реакции. Перекристаллизовывали из этилового спирта. Выход — 4,14 г (74%). Т пл. — 240—246 °С (табл. 1).

7-Бром-3-гексилкарбонилокси-5-фенил-1,2-дигидро-3Н-1,4-бенздиазепин-2-он (V). К суспензии 5 г (0,015 моль) 7-бром-3-гидрокси-5-фенил-1,2-дигидро-3Н-1,4-бенздиазепин-2-она (III) в 50 см³ абсолютного хлороформа прибавляли 1,2 см³ (0,015 моль) пиридина. Охлаждали до 0°С при перемешивании, добавляли 2,3 см³ (0,015 моль) хлорангидрида гептановой кислоты, перемешивали в течение 2-х ч. Затем реакционную смесь промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции, растворитель упаривали в роторном испарителе при пониженном давлении. Оставшееся масло кристаллизовали из этилового спирта. Выпавший эфир перекристаллизовывали из этанола. Выход — 1,33 г (20 %). Т пл. — 134—138 °С.

Аналогично получены IV, VI.

Результаты и их обсуждение

Синтезированные эфиры 7-бром-5-фенил-1,2-дигидро-3Н-1,4-бенздиазепин-2-она идентифицированы методами масс-спектрометрии, ИК, УФ спектроскопии, спектроскопии ПМР (табл. 1).

Из печени свиньи выделена микросомальная фракция с выходом белка 38 мг/г ткани, отношением РНК/белок 0,024 и эстеразной активностью 17,25 мкмоль/мг белка·мин (по нафтилацетату).

Физико-химические характеристики синтезированных сложных эфиров
7-бром-5-фенил-1,2-дигидро-3-гидрокси-3Н-1,4-бенздиазепин-2-она

№ п/п	Выход, %	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	
II	74	265—273	9,37	7,10—7,63	6,03	373	3365	3180	1740	1700	234	4,6	322	3,82	
IV	31	158—160	9,53	7,10—7,64	5,95	429	3370	3190	1710 плечо	1690	232	4,45	319	3,71	
V	20	131—133	9,55	7,10—7,64	5,95	443	33670	3190	1710 плечо	1695	232	4,56	318	3,56	
VI	20	98—101	9,26	7,08—7,63	6,02	457	3360	3180	1715 плечо	1680	231	4,391	318	3,207	

Нами показано, что в результате гидролиза исследуемых субстратов микросомальной фракцией в качестве конечного продукта образуется 7-бром-3-гидрокси-5-фенил-1,2-дигидро-3Н-1,4-бенздиазепин-2-он III (рис. 1), структура которого подтверждена комплексом физико-химических методов: ТСХ, УФ-спектроскопии и масс-спектрометрии (табл. 2).

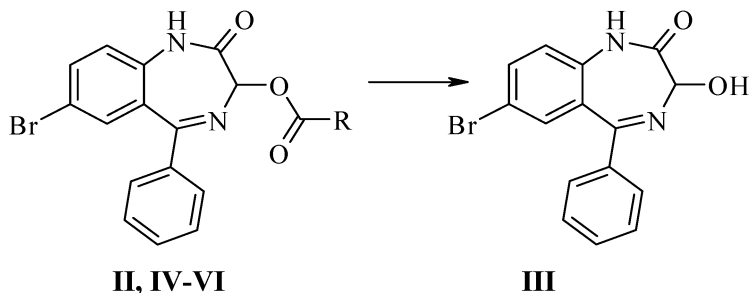


Рис. 1. Гидролиз сложных эфиров 7-бром-3-гидрокси-5-фенил-1,2-дигидро-3Н-1,4-бенздиазепин-2-она микросомальной фракцией печени свиньи
 $R = CH_3$ (II), C_5H_{11} (IV), C_6H_{13} (V), C_7H_{15} (VI)

Таблица 2

**Физико-химические характеристики
 7-бром-5-фенил-1,2-дигидро-3-гидрокси-3Н-1,4-бенздиазепин-2-она,
 полученного различными способами**

Методы		Химический синтез	Ферментативный синтез
Масс-спектрометрии, m/Z		332	332
УФ-спектро- скопия	λ_1 , нм	228	230
	λ_2 , нм	308	309
Т. пл., °С		219—220	219—222

Полученный продукт (III) не обладал оптической активностью вследствие его быстрой рацемизации, что согласуется с данными литературы [9].

С использованием 3-метилкарбонилокси-7-бром-5-фенил-1,2-дигидро-3Н-1,4-бенздиазепин-2-она (II) изучили зависимость эстеразной активности микросомальной фракции от pH- и температуры инкубационной среды. Показано, что высокая степень сохранения активности наблюдается при pH 7,0—10,0 и температуре 30—50 °С (табл. 3).

В связи с тем, что сложные эфиры 1,4-бенздиазепин-2-она плохо растворимы в воде, процесс гидролиза проводили в водно-органической среде диметилсульфоксид: К-фосфатный буферный раствор 0,0167 моль/дм³, pH 8,0. Так как применение органического растворителя может оказывать влияние на ферментативную активность, изучена зависимость изменения эстеразной активности микросомальной фракции от концентрации диме-

тилсульфоксида (ДМСО) в реакционной среде. Показано, что ДМСО в концентрациях 5—50 % существенно не влияет на таковую (табл. 4).

Таблица 3

**Влияние pH и температуры инкубационной среды
на эстеразную активность микросомальной фракции**

pH	Активность		τ , °C	Активность	
	нмоль/мг Белка·мин ($M \pm m$)	%		нмоль/мг Белка·мин ($M \pm m$)	%
4	3,41 $\pm$ 0,10	23,2	10	3,84 $\pm$ 0,15	26,1
5	7,85 $\pm$ 0,27	53,4	20	5,59 $\pm$ 0,23	38,0
6	11,08 $\pm$ 0,45	75,4	30	9,63 $\pm$ 0,48	65,5
7	13,37 $\pm$ 0,65	91,0	37	14,70 $\pm$ 0,43	100,0
8	14,70 $\pm$ 0,40	100,0	40	14,05 $\pm$ 0,51	95,6
9	13,98 $\pm$ 0,45	95,1	50	6,01 $\pm$ 0,27	40,9
10	12,25 $\pm$ 0,58	83,3	60	1,97 $\pm$ 0,07	13,4

$n=6$, $P > 0,001$

Таблица 4

Влияние концентрации ДМСО на эстеразную активность микросомальной фракции

Концентрация ДМСО, %	Эстеразная активность, %
0	100
5	100
10	100
15	100
20	100
25	99,0
30	93,5
35	86,8
40	84,3
45	83,9
50	82,3

Степень трансформации исследуемых субстратов зависит от уровня эстеразной активности микросомальной фракции. Так, с увеличением активности ферментного препарата в инкубационной среде от 25 до 100 ед/см³ степень гидролиза II возрастает с 16 % до 50 % (рис. 2).

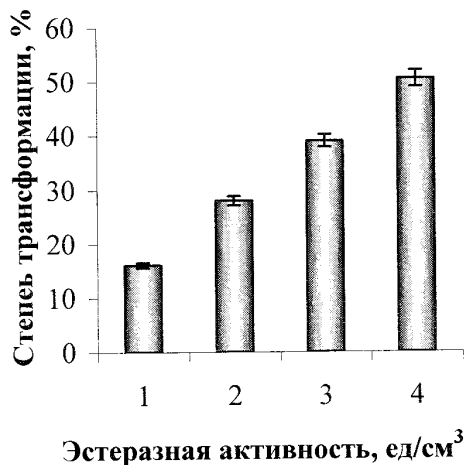


Рис. 2. Зависимость степени трансформации 3-метилкарбонилокси-7-бром-5-фенил-1,2-дигидро-3Н-1,4-бенздиазепин-2-она от активности микросомальной фракции (продолжительность инкубации 1 час, температура 37 °С, рН 8,0)
1 — 25 ед/см³ 2—50 ед/см³, —75 ед/см³, 4—100 ед/см³

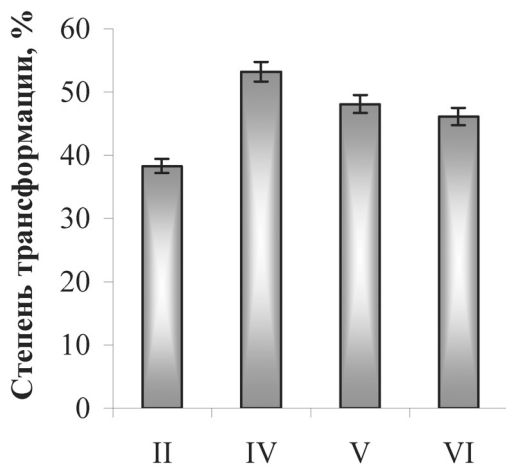


Рис. 3. Зависимость степени гидролиза сложных эфиров 7-бром-3-гидрокси-5-фенил-1,2-дигидро-3Н-1,4-бенздиазепин-2-она микросомальной фракцией печени свиньи от длины цепи ацильного фрагмента (продолжительность инкубации 2,5 часа, температура 37 °С, рН 8,0)

Гидролитическая активность микросомальной фракции в отношении сложных эфиров 1,4-бенздиазепин-2-она отличается; так, степень трансформации соединений IV, V, VI составила 53,2 %, 48,1 % и 46,1 %, соответственно, в то время как II гидролизуеться в этих же условиях на 38,3 % (рис. 3), что свидетельствует о большей специфичности карбоксилэстеразы

микросомальной фракции печени свиньи к исследованным субстратам с длиной углеродной цепи (C_5 — C_7) ацильного фрагмента. Полученные результаты согласуются с имеющимися данными в отношении катализируемого КЭМ гидролиза сложных эфиров ряда ароматических и алифатических спиртов и α -карбоновых кислот и объясняются особенностями структуры активного центра фермента, ориентация и локализация которого способствуют гидролизу субстратов с большей степенью гидрофобности [3].

Т. о. исследованы некоторые особенности ферментативного гидролиза сложных эфиров 1,4-бенздиазепин-2-она (рН, температура, влияние растворителя), впервые изучено влияние длины ацильного фрагмента молекулы исследуемых субстратов на степень их трансформации микросомальной фракцией печени свиньи.

Литература

1. Mori M., Hosokawa M., Ogasawara Y. et al. cDNA cloning, characterization and stable expression of novel human brain carboxylesterase // *FEBS Lett.* — 1999. — Vol. 485. — P. 17—22.
2. Hosokawa M. Structure and catalytic properties of carboxylesterase isozymes involved in metabolic activation of prodrug // *Molecules.* — 2008. — Vol. 13, № 2. — P. 412—431.
3. Redinbo M. R., Bencharit S., Potter P. M. Human carboxylesterase 1: from drug metabolism to drug discovery // *Biochemical Society Transactions* — 2003. — Vol. 31, № 1. — P. 620—624.
4. Yang S., Liu K., Guengerich P. Enantioselective hydrolysis of oxazepam 3-acetate by esterases in human and rat liver microsomes and rat brain S9 fraction // *Chirality.* — 1990. — Vol. 2. — P. 150—155.
5. Yang S., Lu X.-L. Racemization kinetics of enantiomeric oxazepam 3-acetates in rat liver microsomes and brain homogenate // *J. Pharm. Sci.* — 1989. — V. 78, № 10. — P. 789—795.
6. Liu K., Guengerich P., Yang S. Enantioselective hydrolysis of lorazepam 3-acetate by esterases in human and rat liver microsomes and rat brain S9 fraction // *Drug Metab. Dispos.* — 1991. — Vol. 19, № 3. — P. 609—613.
7. Zhu L.-M., Tedford M.C. Application of pig liver esterase (PLE) in asymmetrical synthesis // *Tetrahedron.* — 1990. — Vol. 46, № 19. — P. 6587—6611.
8. Eriksson L.S. Preparation of liver microsomes with high recovery of endoplasmic reticulum and a low grade of contamination // *Biochim. et Biophys. Acta.* — 1978. — Vol. 508, № 1. — P. 155—164.
9. 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.
10. Balls A. K., Wood H. N. Acetyl chymotrypsin and its reaction with ethanol // *J. Biol. Chem.* — 1956. — V. 219, № 1. — P. 245—256.

**С. А. Андронаті^{1,2}, Є. А. Шестеренко¹, О. В. Севастьянов¹,
І. І. Романовська^{1,2}, К. О. Семенішина¹, В. І. Павловський¹**

¹ Фізико-хімічний інститут ім. О. В. Богатського НАН України,
Льютдорфська дор., 86, Одеса, 65080, Україна

² Одеський національний університет імені І. І. Мечникова,
кафедра фармацевтичної хімії
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082, Україна

ГІДРОЛІЗ ЕСТЕРІВ 7-БРОМ-3-ГІДРОКСИ-5-ФЕНІЛ-1,2-ДИГІДРО- 3Н-1,4-БЕНЗДІАЗЕПІН-2-ОНУ МІКРОСОМАЛЬНОЮ ФРАКЦІЄЮ ПЕЧІНКИ СВИНІ

Резюме

Вивчений гідроліз естерів 1,4-бенздіазепін-2-ону: 3-метилкарбонілокси-, 3-пентилкарбонілокси-, 3-гексилкарбонілокси- і 3-гептилкарбонілокси-7-бром-5-феніл-1,2-дигідро-3Н-1,4-бенздіазепін-2-они виділеною методом низькошвидкісної седиментації в присутності Ca^{2+} мікросомальною фракцією печінки свині. Показано вплив рН, температури, рівня карбоксилестеразної активності, концентрації диметилсульфоксиду на ступінь трансформації досліджуваних субстратів. Вперше виявлений вплив довжини вуглецевого ланцюга ацильного фрагменту молекули досліджуваних субстратів на ступінь їх ферментативного гідролізу.

Ключові слова: гідроліз, естери, 1,4-бенздіазепін-2-они, мікросомальна фракція, печінка свині.

**S. A. Andronati^{1,2}, E. A. Shesterenko¹, O. V. Sevastyanov¹,
I. I. Romanovskaya^{1,2}, E. A. Semenishina¹, V. I. Pavlovsky¹**

¹ A. V. Bogatsky's Physico-Chemical Institute, NAS of Ukraine
Lyustdorfskaya dor., 86, Odessa, 65080, Ukraine

² I. I. Mechnikov's Odessa National University,
Chair of Pharmacological Chemistry
Dvoryanskaya St. 2, Odessa, 65082, Ukraine

HYDROLYSIS OF 7-BROMO-3-HYDROXY-5-PHENYL-1,2-DIHYDRO-3H- 1,4-BENZDIAZEPINE-2-ONE ESTERS BY PIG LIVER MICROSOMAL FRACTION

Summary

The hydrolysis of 1,4-benzdiazepine-2-one esters: 3-methylcarbonyloxy-, 3-pentylcarbonyloxy-, 3-hexylcarbonyloxy- and 3-heptylcarbonyloxy-7-bromo-5-phenyl-1,2-dihydro-3H-1,4-benzdiazepine-2-ones by pig liver microsomal fraction, isolated using the low-speed centrifugation method in the presence of Ca^{2+} -ions was studied. The influence of pH, temperature, level of carboxyl esterase activity and dimethyl sulfoxide concentration on the transformation degree of substrates studied, was shown. For first time the influence of acyl moiety carbon chain length of the studied substrates molecule on their enzymatic hydrolysis degree was found.

Key words: hydrolysis, esters, 1,4-benzdiazepine-2-ones, microsomal fraction, pig liver.

УДК 541.138

**О. А. Джамбек, О. І. Джамбек, Ф. В. Макордей, І. А. Блайда,
Л. І. Слюсаренко**

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова,
проблемна науково-дослідна лабораторія паливних елементів,
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082, Україна

ВПЛИВ ТЕХНОЛОГІЧНИХ ТА ЕКСПЛУАТАЦІЙНИХ ПАРАМЕТРІВ НА ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОВІТРЯНИХ ГАЗОДИFUЗІЙНИХ ЕЛЕКТРОДІВ

Визначено залежність електрохімічних характеристик повітряних газодифузійних електродів на основі комплексу кобальт(II) 5,10,15,20-тетра-(4-метоксифеніл)-порфірину від складу активної маси, умов виготовлення та експлуатації.

Ключові слова: повітряні газодифузійні електроди, електрохімічні характеристики.

Виготовлення високоефективних і стабільних повітряних газодифузійних електродів на основі макроциклічних каталізаторів є складним технологічним завданням [1—3]. Це зумовлено тим, що активна маса є багатокомпонентною системою і від її складу, способу приготування та нанесення на основу електрохімічні характеристики електродів можуть суттєво змінюватися. На електрохімічні характеристики даного типу електродів впливають і експлуатаційні параметри.

В роботі досліджено вплив вмісту каталізатора на поверхні вуглецевого носія та активної маси на одиницю поверхні електроду, тиску пресування, часу термообробки, параметрів зарядного змінного асиметричного струму на електрохімічну активність та стабільність повітряних електродів на основі комплексу 5,10,15,20-тетра-(4-метоксифеніл)-порфірину з Со(II) (далі СоТМФП) в реакції електровідновлення кисню.

Зразки каталізаторів електровідновлення кисню одержували нанесенням відповідної кількості СоТМФП на високодисперсний носій (гідрофобна ацетиленова сажа) з диметилформамідних розчинів. Для досліджень були виготовлені повітряні газодифузійні електроди пресуванням гідрофобізованих активного та запираючого шарів з струмовим колектором. Як зв'язуюче використовували фторопласт Ф-4ДВ (15 % мас.). Термічну обробку електродів проводили в атмосфері азоту при 350 °С (температура спікання фторопласту) на протязі 55 хвилин.

Електрохімічне дослідження повітряних електродів на основі СоТМФП проводили методом циклічної вольт-амперометрії на потенціостаті ПИ-50-1.1 в 7 М розчині КОН при температурі 30 °С, в напівелементі з нікелевим протиелектродом. Значення потенціалів наведено відносно окисно-ртутного електрода порівняння. Методика випробувань включала попереднє просочування активного шару електрода лужно-спиртовим розчином перед установленням

в комірку та послідовне вимірювання циклічних I - E кривих в інтервалі $-0,4 \div 0,7$ В до сталого ходу кривих. Електрохімічну активність електродів для процесів електровідновлення та електроокиснення кисню оцінювали по I - E -кривим при потенціалах $-0,4$ або $-0,2$ та $0,7$ В, відповідно.

На рис. 1 наведено залежність електрохімічної активності і стійкості повітряних електродів від вмісту каталізатора в активній масі при катодній та анодній поляризації.

При катодній поляризації (рис. 1, а) залежність електрохімічної активності і стійкості повітряних електродів від вмісту каталізатора в активній масі носить екстремальний характер. Максимальна густина струму відповідала вмісту каталізатора 15 % (мас.). Слід відзначити, що на протязі 100 заряд-розрядних циклів спостерігалась тільки деполяризація електродів, що свідчить про дуже повільне просочування активного шару електрода розчином електроліту.

У випадку анодній поляризації (рис. 1, б) при збільшенні кількості СоТМФП на носії електрохімічна активність електродів також перебігає через максимум, але при вмісті каталізатора 20 % (мас.), а стійкість — через мінімум, який відповідає вмісту СоТМФП приблизно 15 % (мас.). При цьому зростання поляризації електродів при циклуванні спостерігалось з першого циклу.

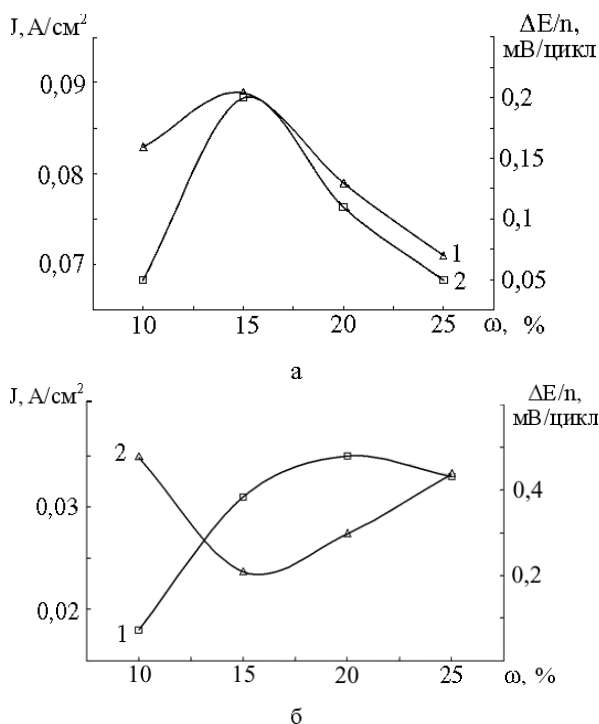


Рис. 1. Залежність електрохімічної активності (1) та стійкості при циклуванні (2) повітряних електродів від вмісту каталізатора (ω) в активній масі при катодній (а) та анодній (б) поляризаціях

Екстремальний характер залежності електрохімічної активності електродів від вмісту каталізатора в активній масі зумовлений зміною двох параметрів — зростанням як кількості каталітичних центрів, так і омичного опору активної маси. При збільшенні кількості каталізатору в активній масі зростає число активних центрів, але електропровідність каталітично активного шару зменшується. Поверхня носія блокується каталізатором, який має більш низьку електропровідність. Зростання внутрішнього опору викликає значні омичні втрати, і як наслідок електрохімічна активність знижується.

Залежність електрохімічної активності електродів від вмісту активної маси на одиницю поверхні електроду також носить екстремальний характер (рис. 2).

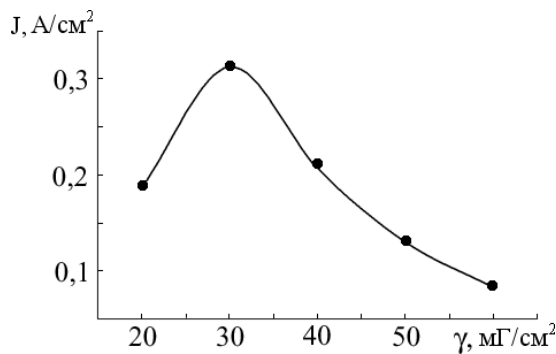


Рис. 2. Залежність електрохімічної активності електродів від вмісту активної маси

Максимальна густина струму відповідала 30 мг/см² активної маси. При збільшенні вмісту активної маси на одиницю поверхні електроду кількість активних центрів зростає і, як наслідок, збільшується електрохімічна активність повітряного електроду. Однак збільшення товщини активного шару спричиняє зростання внутрішнього опору електрода, який визначається двома складовими. Це омичні втрати на вуглецевому носії при збільшенні товщини активного шару та поляризаційні втрати, які викликані зростанням довжини гідрофільних пор [4]. А при зростанні внутрішнього опору електрода його електрохімічна активність знижується.

На рис. 3 показано залежність електрохімічної активності від тиску пресування повітряних газодифузійних електродів. Зміна тиску пресування від 150 до 500 кг/см² незначно відбивається на величині електрохімічної активності електродів на основі СоТМФП. І тільки при тиску пресування > 500 кг/см² відбувається зменшення мікропоруватості каталізатора і, як наслідок, кількості активних центрів. Це викликає зниження електрохімічної активності.

При збільшенні часу термообробки при 350 °С електрохімічна активність повітряних електродів на основі СоТМФП при потенціалі -0,2 В знижується, а їх стійкість до циклування зростає (рис. 4).

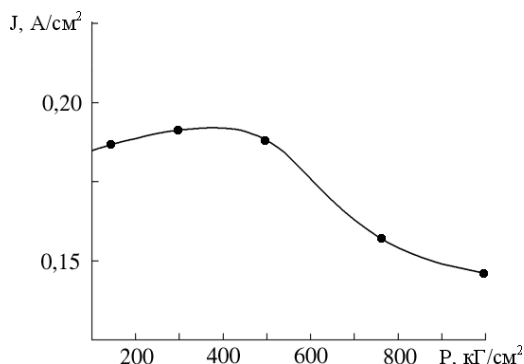


Рис. 3. Залежність електрохімічної активності від тиску пресування електродів

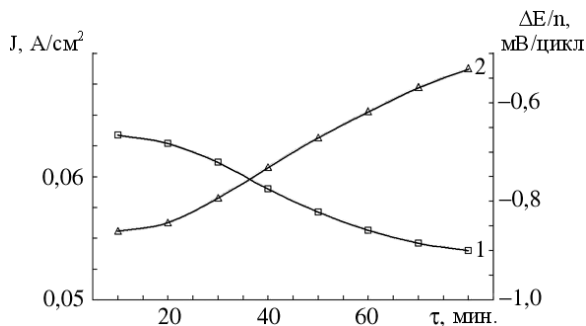


Рис. 4. Залежність електрохімічної активності (1) та стійкості (2) від часу термообробки електродів

Ресурсні можливості повітряних електродів в циклах вивчали в гальваностатичному режимі для слідуючих параметрів зарядного змінного асиметричного струму: частота — 0, 5, 50, 500 та 5000 Гц; середня зарядна густина струму — 0,01, 0,02, 0,03, 0,04 та 0,05 А/см²; величина позитивної складової струму — 0,1, 0,15, 0,2 та 0,25 А/см². За результатами дослідження зміна частоти зарядного струму в інтервалі 0÷5000 Гц незначно впливає на ресурсні можливості газодифузійних електродів. При значеннях середньої густини зарядного струму 0,01÷0,04 А/см² число заряд-розрядних циклів практично не змінюється, а при значенні 0,05 А/см² знижується — в 1,3 раза. Зміна величини позитивної складової при середній зарядній густині струму 0,04 А/см² також незначно змінює ресурсні характеристики позитивного електроду.

Отже, дослідження показали, що найкращі електрохімічні показники повітряних газодифузійних електродів були отримані при вмісті каталізатора на основі СоТМФП 15 % (мас.), а активної маси — 30 мг/см², тиску пресування електродів — 300÷400 кг/см², часі термообробки електродів при 350 °С — 55 хвилин. Зміна параметрів асиметричного зарядного струму в зазначених інтервалах незначно впливає на ресурсні можливості

повітряних газодифузійних електродів в процесі циклування, і дозволяє здійснювати заряд у широкому діапазоні значень параметрів зарядного змінного асиметричного струму.

Література

1. *Побединский С. Н.* Оптимизация параметров при термообработке порфирина-угольного катализатора кислородного электрода // *Ж. прикл. химии.* — 1993. — Т. 66, вып. 2. — С. 299.
2. *Базанов М. И.* Исследование ВЦ-элемента с катализированным катодом на основе фталоцианина кобальта // *Химия и хим. технология.* — 1995. — Т. 38, вып. 6. — С. 76.
3. *Джамбек О. А., Джамбек О. І., Скороход Л. С.* Вплив складу активної маси на електрохімічні характеристики повітряних електродів // *Вісник ОНУ.* — 2003. — Т. 8, вип. 8. — С. 185—189.
4. *Ксенжек О. С., Шембель Е. М., Калиновский Е. А., Шустов В. А.* Электрохимические процессы в системах с пористыми матрицами. — К.: Вища школа, 1983. — С. 101—111.

**А. А. Джамбек, О. І. Джамбек, Ф. В. Макордей, І. А. Блайда,
Л. І. Слюсаренко**

Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова,
проблемная научно-исследовательская лаборатория топливных элементов,
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082, Украина

ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ И ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ ПАРАМЕТРОВ НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВОЗДУШНЫХ ГАЗОДИФфуЗИОННЫХ ЭЛЕКТРОДОВ

Резюме

Определена зависимость электрохимических характеристик воздушных газодиффузионных электродов на основе кобальтового (II) комплекса 5,10,15,20-тетра-(4-метоксифенил)-порфирина от состава активной массы, условий изготовления и эксплуатации.

Ключевые слова: воздушные газодиффузионные электроды, электрохимические характеристики.

**A. A. Dzhambek, O. I. Dzhambek, F. V. Makordey, I. A. Blayda,
L. I. Slyusarenko**

Odessa National University, Problematic Research Laboratory of Fuel Cells
Dvoryanskaya St., 2, Odessa, 65082, Ukraine

INFLUENCE OF TECHNOLOGICAL AND EXPLOITATIVE PARAMETERS ON ELECTROCHEMICAL CHARACTERISTICS OF AIR GAS-DIFFUSION ELECTRODES

Summary

The dependence of electrochemical characteristics of air gas-diffusion electrodes on the basis of 5,10,15,20-tetra-(4-methoxyphenyl)-porphyrin cobalt (II) complex from composition of active mass, conditions of making and exploitation has been determined.

Key words: air gas-diffusion electrodes, electrochemical characteristics.

УДК 541.49:546.66:541.65

**З. М. Топилова, П. Г. Дога, И. В. Доровских, А. С. Карпенко,
Н. Н. Девярых**

Физико-химический институт им. А. В. Богатского НАН Украины.

Люстдорфская дорога, 86, Одесса, 65080, Украина

тел. 8(048)7663358

e-mail: s_meshkova@ukr.net

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КОМПЛЕКСОВ ЕВРОПИЯ (III) С НАФТАЛИМИДОКАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ

Установлены оптимальные условия комплексообразования европия (III) с нафталимидокарбонowymi кислотами, соотношение компонентов в комплексах и их спектрально-люминесцентные свойства. Показано, что усиление люминесценции нафталимидокарбоксилатов Eu (III) может быть достигнуто путем введения второго лиганда с образованием разнолигандного комплекса, добавления органических растворителей или ПАВ. Установлены корреляции интенсивности люминесценции комплексов Eu (III) с расстоянием N–COO–групп и длиной метиленового мостика в лигандах.

Ключевые слова: нафталимидокарбонowe кислоты, европий (III), люминесценция.

Производные бензо[de]изохинолина-1,3-диона (нафталимида) уже давно и прочно зарекомендовали себя как ценные красители и люминесцентные материалы [1, 2]. На основе нафталимида были получены высокоселективные лиганды на ион Fe(III), изменяющие свои оптические свойства при комплексообразовании [3], флуоресцентные метчики белков [4] и нуклеиновых кислот [5]. Для некоторых катионогенных (в физиологических условиях) производных нафталимида показана высокая противоопухолевая [6] и некоторая противовирусная [7] активность. Анионогенные производные нафталимида, в частности — нафталимидокарбонowe кислоты, ранее изучены не были.

Сообщение об обнаружении у нафталимидоуксусной кислоты способности ингибировать альдоредуктазу [8] долгое время было единственным упоминанием о биологических свойствах нафталимидокарбонowych кислот. Открытие у соединений этого ряда противовирусной и интерферогенной активности [9] и установление противомикробной активности у нафталимидобутановой кислоты [10] привлекло внимание исследователей к этому классу соединений. Однако способность нафталимидокарбонowych кислот к образованию комплексных соединений с ионами металлов изучена недостаточно.

Известно, что многие биологически активные соединения, характеризующиеся наличием функциональных группировок для образования комплексных соединений с ионами лантанидов (Ln), являются хорошими сенситизаторами их люминесценции [11, 12]. На основании этого разработаны методики люминесцентного определения микроколичеств как Ln, так и лекарственных препаратов. Поскольку из числа лантанидов наиболее

интенсивной люминесценцией характеризуются ионы Eu (III) и Tb (III), они нашли широкое применение в иммунофлуоресцентном анализе в качестве люминесцентных зондов [12].

Цель данной работы — изучить условия комплексообразования ионов Eu (III) с некоторыми нафталимидокарбоновыми кислотами, исследовать люминесценцию образующихся соединений и наличие связи интенсивности их люминесценции с характеристиками лигандов.

Материалы и методы исследования

Перечень использованных в работе нафталимидокарбоновых кислот приведен в таблице 1. Исходные (1×10^{-2} М) водные растворы Na-солей исследуемых кислот готовили путем растворения в мерных колбах на 100 мл точных навесок их (L1 — 0,255 г, L2 — 0,269 г, L3 — 0,283 г, L4 — 0,311 г, L5 — 0,317 г) в растворе NaOH с доведением конечного значения pH растворов до 7. Рабочие растворы с меньшей концентрацией получали разбавлением исходных водой.

Таблица 1

Перечень нафталимидокарбоновых кислот и их характеристика

Обозначение	Структурная формула	Название	Мг, г/моль	Число CH_2 -групп, n
L1		(1,3-диоксо-1H,3H-бензо[de]изохинолин-2-ил)-уксусная кислота	255,23	1
L2		3-(1,3-диоксо-1H,3H-бензо[de]изохинолин-2-ил)-пропановая кислота	269,26	2
L3		4-(1,3-диоксо-1H,3H-бензо[de]изохинолин-2-ил)-бутановая кислота	283,29	3
L4		5-(1,3-диоксо-1H,3H-бензо[de]изохинолин-2-ил)-гексановая кислота	311,34	4
L5		3-(1,3-диоксо-1H,3H-бензо[de]изохинолин-2-ил)-бензойная кислота	317,30	—

Исходный раствор (1×10^{-1} М) перхлората европия готовили из расчетной навески ($1,759 \pm 0,010$ г его оксида (99,99 %) растворением ее в хлорной кислоте. Полученный раствор затем упаривали до влажных солей и после удаления избытка кислоты остаток растворяли в бидистиллированной воде и переносили в мерную колбу на 100 мл, доводя раствор до метки водой. Концентрацию европия в полученном растворе устанавливали комплексометрически с индикатором арсенazo I. Рабочие растворы $\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3$ готовили разбавлением исходного водой.

Для создания необходимого значения pH среды использовали ацетатно-аммиачные буферные растворы (pH = 4—7). Контроль pH проводили на pH-метре ОР-211 (Венгрия) стеклянным электродом.

Спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре Lambda-9 UV/VIS/NIR (Perkin — Elmer), а спектры люминесценции — на дифракционном спектрометре СДЛ-1 с фотоумножителем ФЭУ-79 в области 590—630 нм. Люминесценцию возбуждали ртутной лампой ДРШ-250.

Результаты и их обсуждение

На рисунке 1 для примера приведены спектры поглощения и люминесценции лиганда L1, на основании которых можно сделать следующие выводы:

1. Возбуждение люминесценции комплексных соединений европия с исследуемыми лигандами можно проводить в полосу поглощения лиганда и для этого может быть использован светофильтр УФС-2, пропускающий интенсивную линию ртути ($\lambda = 365$ нм).

2. Излучение самого лиганда не мешает регистрации люминесценции иона Eu (III) в комплексах с ними ($\lambda_{\text{max}} = 614\text{—}618$ нм). Аналогичные спектры получены в случае остальных лигандов (см. табл. 1).

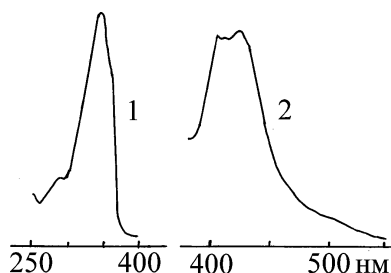


Рис. 1. Спектры поглощения — 1 и люминесценции — 2 натриевой соли (1,3 — диоксо-1Н, 3Н-бензо-[de]изохинолин-2-ил)-уксусной кислоты — L1 ($\text{CL1} = 1 \times 10^{-4}$ М)

Известно, что поглощенная лигандом энергия передается иону Ln , переводя его в возбужденное состояние, из которого, переходя в основное, он высвечивает, проявляя характеристичную для каждого иона Ln люминесценцию [13]. Установлено, что максимальная интенсивность люминесценции комплексов Eu (III) с перечисленными выше нафталимидокарбоновыми кислотами наблюдается при pH 6 и 5-кратном избытке лиганда.

Установленное методами молярных отношений и изомолярных серий соотношение компонентов в комплексах Eu: L (1—5) равно 1:1. Найденные значения интенсивности люминесценции (I) европия в комплексах с L1 — L5 приведены в таблице 2.

Таблица 2

Значения интенсивности люминесценции (I) европия в комплексах с нафталимидокарбоновыми кислотами при $C_{Eu} = 1 \times 10^{-4}$ М и $C_{L1-L5} = 5 \times 10^{-4}$ М

Лиганд	L1	L2	L3	L4	L5
I, отн. ед.	7	23	26	35	22

Из них следует, что в комплексах с L2, L3 и L5 интенсивность люминесценции Eu (III) практически одинакова, наиболее низкая она в комплексе с L1 и заметно выше — в комплексе с L4, что может быть обусловлено большей его гидрофобностью по сравнению с L1—L3.

Для усиления интенсивности люминесценции нафталимидокарбоксилатов европия были использованы известные приемы: введение в комплекс второго лиганда, добавление органических растворителей и поверхностно-активных веществ (ПАВ).

Экспериментально установлено, что добавление к реакционной смеси раствора 1,10-фенантролина приводит к увеличению интенсивности люминесценции Eu (III) от 1,5 до 20 раз. Введение в качестве второго лиганда молекулы диантипирилпропилметана не способствовало усилению люминесценции вследствие, очевидно, трудности координации его объемной молекулы с ионом европия.

Исследование влияния органических растворителей на люминесценцию нафталимидокарбоксилатов европия показало, что только в случае комплекса с L1 в присутствии диоксана и ацетонитрила интенсивность излучения возрастает в 1,7 раза, при добавлении метанола — в 2,3 раза и диметилформамида — в 6 раз. Это обусловлено координацией молекул растворителя ионом комплексообразователя с вытеснением из внутренней координационной сферы молекул воды, высокочастотные колебания ОН-групп которых являются сильными тушителями люминесценции. В остальных случаях органические растворители не оказывают влияния (комплексы с L2, L3 и L5), либо тушат (комплекс с L4) люминесценцию европия, что может быть обусловлено разрушением комплекса. Из поверхностно-активных веществ усиление люминесценции нафталимидокарбоксилатов европия вызывают цетилпиридиний бромид, лаурилсульфат натрия и тритон X-100. На рисунке 2 приведены спектры люминесценции комплексов европия с L1 и L4 в отсутствие и в присутствии лаурилсульфата натрия.

Как следует из приведенных спектров, в комплексе Eu (III) с L1 увеличение интенсивности люминесценции (≈ 3 раза) практически одинаково в присутствии ПАВ (спектры 2,3) как до, так и при критической концентрации мицеллообразования (ККМ). Иная картина в случае комплекса с лигандом L4, который содержит длинную метиленовую цепочку ($n = 5$).

До ККМ наблюдается усиление люминесценции без изменения структуры спектра (спектр 5). При концентрации ПАВ, равной ККМ (спектр 6), по-видимому, происходит изменение агрегатного состояния комплекса с понижением симметрии координационного полиэдра, о чем свидетельствует расщепление полосы с максимумом при 614 нм, соответствующей переходу $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, на две с максимумами при 615 и 618 нм.

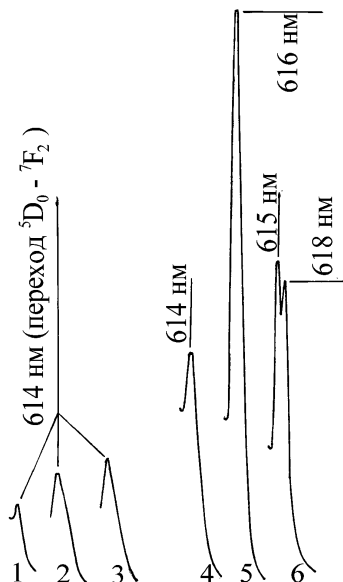


Рис. 2. Спектры люминесценции комплексов европия (III) с L1 (1—3) и L4 (4—6) в отсутствие (1,4) и в присутствии лаурилсульфата натрия (2,3,5,6) при концентрации его до (2,5) и при ККМ(3,6)

Установлена корреляция интенсивности люминесценции нафталимидокарбоксилатов европия с такими характеристиками лигандов, как расстояние между гетероциклическим атомом азота и COO-группой (Å) и длина метиленовой цепочки (n) (рис.3).

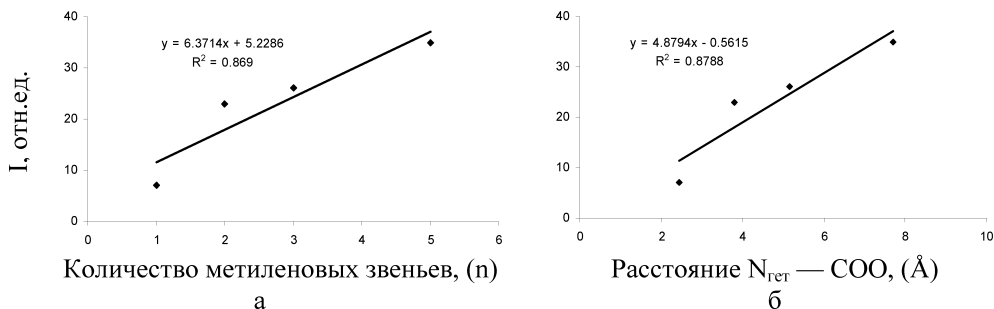


Рис. 3. Корреляция интенсивности люминесценции нафталимидокарбоксилатов европия (III) с расстоянием $N_{\text{гет}}-\text{COO}$ (б) и длиной полиметиленового мостика (а)

Таким образом, изучение комплексообразования Eu (III) с нафталимидо-карбоновыми кислотами и спектрально-люминесцентных свойств полученных соединений показало, что люминесценция их может быть увеличена в несколько раз введением второго (дополнительного) лиганда, органических растворителей или ПАВ.

Литература

1. Okamoto H., Satake K., Kimura M. Fluorescence properties of 3- and 4-trifluoroacetyl-amino-1,8-naphthalimides: Solvent-controlled switching of fluorescence color and response to metal-cations // *Arkivoc.* — 2007. — Vol. 8. — P. 112—123.
2. Rideout D., Schinazi R., Pauza C. D., Lovelace K., Chiang L. C., Calogeropoulou T., McCarthy M., Elder J. H. Derivatives of 4-amino-3,6-disulfonato-1,8-naphthalimide inhibit reverse transcriptase and suppress human and feline immunodeficiency virus expression in cultured cells // *J Cell Biochem.* — 1993. — Vol. 51, № 4. — P. 446—457.
3. Grabchev I., Chovelon J.-M., Petkov C. An iron(III) selective dendrite chelator based on polyamidoamine dendrimer modified with 4-bromo-1,8-naphthalimide // *Spectrochimica Acta Part A.* — 2008. — Vol. 69. — P. 100—104.
4. Zhang J., Woods R. J., Brown P. B., Leeb K. D., Kanea R.R. Synthesis and Photochemical Protein Crosslinking Studies of Hydrophilic Naphthalimides // *Bioorg. & Med. Chem. Lett.* — 2002. — Vol. 12. — P.853—856.
5. Lu E., Peng X., Song F., Fan J. A novel fluorescent sensor for triplex DNA // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* — 2005. — Vol. 15, № 2. — P. 255—257.
6. Brana M. F., Ramos A. Naphthalimides as Anticancer Agents: Synthesis and Biological Activity // *Curr.Med. Chem.* — Anticancer Agents. — 2001. — Vol. 1. — P. 237—255.
7. Gancedo A. G., Gil-Fernandez C., Vilas P., Perez S., Rodriguez F., Paez E., Brana M.F., Roldan C. M. Antiviral action of 5-amino-2-(2-dimethyl-aminoethyl)benzo-[de]-isoquinolin-1,3-dione // *Antiviral Res.* — 1984. — Vol. 4, № 4. — P. 201—210.
8. Dvornik D., Simare-Duquesne N., Krami M. Polyol Accumulation in Galactosemic and Diabetic Rats: Control by an Aldose Reductase Inhibitors // *Science.* — 1973. — Vol. 182, № 4117. — P. 1146—1148.
9. Доровских И. В., Драпак Д. П., Погосова Ю. А., Шибинская М. О. N-карбоксиметилпроизводные планарных полициклических систем — индукторы интерферона // IX Конференція молодих учених та студентів-хіміків південного регіону України. — Одеса, 2006. — С. 46.
10. Hung D. T., Shakhnovich E. A., Pierson E., Mekalanos J. J. Small-molecule inhibitor of *Vibrio cholerae* virulence and intestinal colonization // *Science.* — 2005. — Vol. 310. — P. 670—674.
11. Подуэктов Н. С., Кононенко Л. И., Ефреюшина Н. П., Бельтюкова С. В. Спектрофотометрические и люминесцентные методы определения лантаноидов. — К., 1989. — 254 с.
12. Золин В. Ф., Коренева Л. Г. Редкоземельный зонд в химии и биологии. — М.: Наука, 1980. — 350 с.

**З. М. Топілова, П. Г. Дога, І. В. Доровських, А. С. Карпенко,
Н. Н. Девятих**

Фізико-хімічний інститут ім. О. В. Богатського НАН України
65080, м. Одеса, Люстдорфська дорога, 86
e-mail: s_meshkova@ukr.net

ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЯ КОМПЛЕКСІВ ЄВРОПІУ (III) З НАФТАЛІМІДОКАРБОНОВИМИ КИСЛОТАМИ

Резюме

Встановлені оптимальні умови комплексоутворення європію(III) з нафталімідокарбоновими кислотами, співвідношення компонентів у комплексах та досліджені їх спектрально-люмінесцентні властивості. Показано, що посилення люмінісценції нафталімідокарбоксилатів Eu(III) може бути досягнуто шляхом введення другого ліганду з утворенням різнолігандного комплексу, доданням органічних розчинників або ПАВ. Знайдені кореляції інтенсивності люмінесценції комплексу Eu(III) з відстанню N_{het} — COO та довжиною метиленового ланцюжка у лігандах.

Ключові слова: нафталімідокарбонові кислоти, європій (III), люмінесценція.

**Z. M. Topilova, P. G. Doga, I. V. Dorovskykh, A. S. Karpenko,
N. N. Devyatih**

A.V.Bogatsky Physico-chemical Institute of the National Academy of Science of Ukraine
Lustdorsfskaya doroga, 86, Odessa, 65080, Ukraine
e-mail: s_meshkova@ukr.net

THE LUMINESCENCE OF EUROPIUM (III) COMPLEXES WITH NAPHTHALIMIDOCARBOXYLIC ACIDS

Summary

Optimum conditions for the formation of europium(III) complex with naphthalimidocarboxylic acids, a ratio of components in complexes have been established and their spectral-luminescent properties has been investigated. It was found that luminescence enhancement of Eu(III) naphthalimidocarboxylates can be achieved by introduction of the second ligand with a formation of mixed-ligand complex and addition of organic solvents or surfactants. The correlation between the luminescence intensity of Eu(III) complexes and N_{het} — COO distance and length of methylen bridge in ligands has been established.

Key words: naphthalimidocarboxylic acids, europium (III), luminescence.

УДК 547.54

С. Н. Савин¹, Ю. Н. Пушкарёв², А. С. Кривоченко², Е. К. Каракаш²,
А. А. Дейнеко², О. А. Дужар²

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

²Одесский национальный политехнический университет, кафедра
органических и фармацевтических технологий
пр. Шевченко 1, кор. 7, Одесса, 65044, Украина

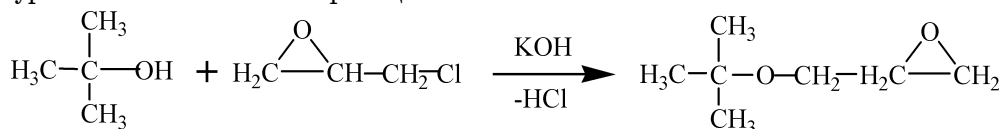
СИНТЕЗ И СВОЙСТВА 2-(ТРЕТ-БУТОКСИМЕТИЛ)ОКСИРАНА И 2-((2,6-ДИ-ТРЕТ-БУТИЛ-4-МЕТИЛФЕНОКСИ)МЕТИЛ)ОКСИРАНА

Предложена методика синтеза модельных соединений 2-(*трет*-бутоксиметил)оксирана и 2-((2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенокси)-метил)оксирана, для изучения эффективности отвердителей эпоксидных смол. Изучена кинетика реакции полученных соединений и эпоксидной смолы ЭД-20 при 50 °С с комплексом трифторида бора с диметиланилином.

Ключевые слова: эпоксидный, отверждение, кинетика.

Для изучения эффективности отвердителей в процессах отверждения эпоксидных смол целесообразно использовать модельные соединения, содержащие только одну функциональную группу, что позволяет избежать перехода процесса из кинетической в диффузионную область при увеличении вязкости системы и проводить процесс до глубоких стадий конверсии эпоксидных групп. В качестве эталона сравнения используют эпихлоргидрин (ЭХГ), например, при определении эпоксидного числа [1], но ЭХГ может вступать в реакцию не только по эпоксидной группе, но и за счёт атома хлора. Поэтому модельное соединение не должно содержать кроме эпоксидной группы другие активные фрагменты. В данной работе нами была поставлена задача исследовать в качестве таких соединений 2-(*трет*-бутоксиметил)оксиран (ТБГ) и 2-((2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенокси)-метил)оксиран (ГИ). Синтез ТБГ и ГИ проводили путём конденсации ЭХГ с соответствующими спиртами. Полученные продукты исследовали методом ИК спектроскопии на двухлучевом спектрофотометре SPECORD-75 IR и масс-спектроскопии на масс-спектрометре MX-1321 (с прямым вводом образца, температура источника 220 °С), ионизацию проводили пучком электронов с энергией 70 эВ.

ТБГ получали по следующей методике: ЭХГ сушили над Na₂SO₄ (безв.), затем перегоняли при 38 °С и 5 мм. рт. ст.; *трет*-бутанол сушили над CaCl₂ и перегоняли при 84 °С. В плоскодонную коническую колбу объёмом 250 мл загружали ЭХГ в количестве 0,2 моль, *трет*-бутанол в количестве 0,2 моль и сухого КОН в количестве 0,2 моль. Синтез проводили при 60 °С при постоянном перемешивании в течение 5 ч. Процесс может быть описан следующим уравнением химической реакции:

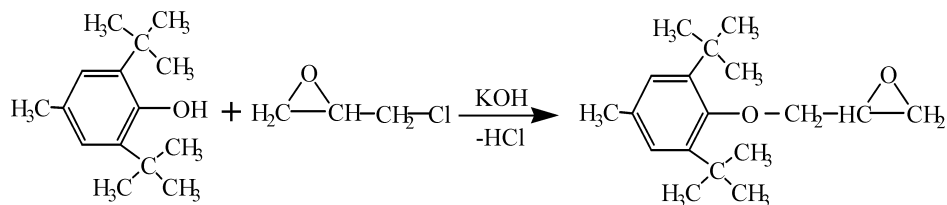


Затем продукт реакции отфильтровывали и перегоняли при 5 мм. рт. ст. в атмосфере азота, отбирая фракцию, кипящую при 42—44 °С. Выход составил 82 %. Полученный эфир представляет собой бесцветную жидкость (на свету желтеет в течение нескольких суток) со слабым характерным запахом, кипящую при 128—130 °С, показатель преломления $n_d^{20} = 1,4761$, плотность при 20 °С $d = 0,871$ г/см³.

На ИК спектре ТБГ наблюдаются следующие полосы поглощения (см⁻¹): 3386, 2968, 1628, 1425, 1472, 1360, 1204, 960, 920, 854, 746. Сравнивая с полосами поглощения ЭХГ (см⁻¹): 3032, 2994, 2920, 1474, 1428, 1392, 1260, 1132, 960, 924, 854, 746, можно отметить, что продукт не загрязнён остатками ЭХГ, а полосы в диапазоне 920—930 см⁻¹ и 850-890 см⁻¹ относятся к характеристическим для эпоксидных групп, что доказывает предполагаемую структуру ТБГ. Также появляется полоса 1204 см⁻¹, которая соответствует валентным колебаниям связи —С—О— и является характеристической для простых эфиров [2].

На масс-спектре (рис. 1.) видно, что наиболее тяжёлые фрагменты имеют молярную массу 130 г/моль, что соответствует молярной массе ТБГ. Наиболее интенсивный пик $m/z = 61$ относится к иону $(\text{CH}_3\text{—O—C}\equiv\text{O})^+$, который образуется при электронном ударе групп простых эфиров, а пик $m/z = 43$ соответствует ионам $\text{CH}_3\text{—C}\equiv\text{O}^+$, образованным из эпоксидных групп, по данным работы [3]. Пик ионов $m/z = 57$ можно отнести к структурным фрагментам $(\text{CH}_3)_3\text{C—}$, а наличие $m/z = 75$ ($\text{C}_4\text{H}_{11}\text{O}$ или $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2$), а $m/z = 87$ ($\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}$ или $\text{C}_3\text{H}_7\text{CO}_2$) и $m/z = 117$ ($\text{C}_7\text{H}_{17}\text{O}$, $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}_2$) указывают на присутствие алифатических спиртов. Таким образом, на основании анализа данного масс-спектра можно утверждать что полученное вещество соответствует предполагаемой структуре.

ГИ получали по аналогичной методике. В плоскодонную коническую колбу объёмом 250 мл загружали ионол в количестве 0,1 моль, ЭХГ в количестве 0,12 моль и КОН в количестве 0,1 моль. Ионол растворяли в ЭХГ при комнатной температуре. Синтез проводили при 80 °С при постоянном перемешивании в течение 5 ч. Процесс может быть описан следующим уравнением химической реакции:

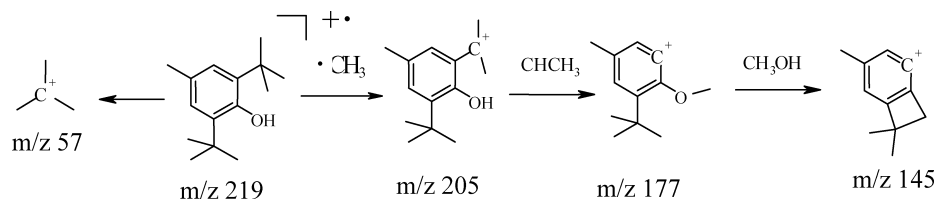


Затем в колбу добавляли 50 мл ацетона (в качестве растворителя). Полученный продукт отфильтровали при 50 °С. При попытке вакуумной перегонки происходит разложение полученного продукта (выше 120 °С), поэтому для очистки ацетон и остаток ЭХГ отгоняли при 5 мм. рт. ст. Выход составил 90 %. Полученный эфир представляет собой жёлтые игольчатые кристаллы, $T_{\text{пл}} = 46$ °С, плотность $d = 0,910$ г/см³ (80 °С).

На ИК-спектре ГИ наблюдаются следующие полосы поглощения (см⁻¹): 3608, 1752, 1600, 1428, 1360, 1228, 1146, 1110, 925, 886, 860, 766. Полосы в диапазоне 920—930 см⁻¹ и 850—890 см⁻¹ соответствуют наличию

эпоксидных групп, при этом характеристические для ЭХГ пики практически отсутствуют. Наблюдаются почти все полосы поглощения ионола, за исключением достаточно ярких 1392 и 1308 см^{-1} ; также появляется полоса 1360 см^{-1} , которая отсутствует в исходных компонентах и полоса 1228 см^{-1} , характерная для поглощения групп простых эфиров (1200—1250 см^{-1}) [2].

На масс-спектре (рис. 1) заметны следы осколочного иона с $m/z = 276$, что соответствует молярной массе ИГ. Наиболее сильный пик $m/z = 219$, соответствует иону ионола, для дальнейшей фрагментации которого можно предложить схему:



Последовательное отщепление частиц $\cdot\text{CH}_3$ и $\text{CH}_3\text{O}\cdot$, сопровождающееся перегруппировкой метила к $\cdot\text{OH}$ группе приводит к образованию ионов с $m/z = 177$ и $m/z = 145$ соответственно. Еще одним направлением фрагментации представленного соединения является распад, ведущий к образованию интенсивных ионов третбутила $m/z = 57$. Кроме того, ион ионола образует димер с $m/z = 438$.

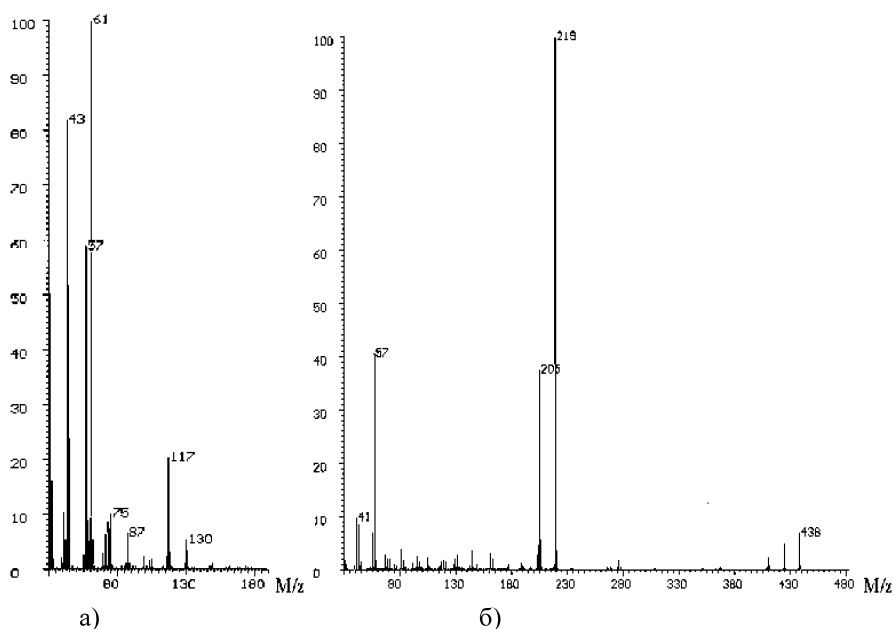


Рис. 1. Масс-спектры ИБГ (а) и ГИ (б)

Полученные эпоксиды удобны для исследования эффективности отвердителей эпоксидных смол (ЭС). ТБГ, как менее вязкий, предпочтительнее ис-

пользовать при умеренных температурах в интервале 20—80 °С, а ГИ, как нелетучий, при 50—120 °С. Для сравнения с бифункциональными эпоксидами, изучили кинетику отверждения ТБГ и ГИ, а также эпоксидиановой смолы ЭД-20 с комплексом BF_3 с диметиланилином растворённым в диэтиленгликоле 50 % масс. (производимый промышленностью отвердитель УП-605/Зр). Содержание отвердителя составляло 0,2 моль/л, температура 50 °С. Глубину отверждения определяли по эпоксидному числу, отбирая пробы в процессе реакции. Комплексы кислот Льюиса с ароматическими аминами являются активными отвердителями ЭС при температурах 40—120 °С для получения полимеров с высокими физико-механическими характеристиками [4]. Механизм отверждения сложный и многостадийный, описан в работе [4].

Как видно из экспериментальных данных (рис. 2), скорость конверсии эпоксидных групп возрастает в ряду: ТБГ > ГИ > ЭД-20. В отличие от бифункциональной эпоксидной смолы, вязкость системы при использовании модельных монофункциональных ТБГ и ГИ практически не изменяется на протяжении всего процесса, что позволяет избежать влияния диффузионного фактора при исследовании отвердителей ЭС.

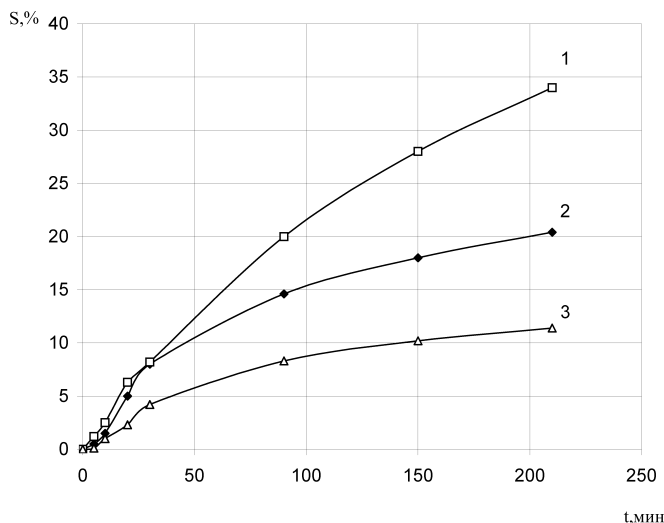


Рис. 2. Зависимость степени конверсии эпоксидных групп от времени ТБГ (1), ГИ (2) и ЭД-20 (3) в присутствии УП-605/Зр (0,2 моль/л) при 50 °С

Таким образом, по результатам работы можно сделать следующие выводы:

- конденсацией эпихлоргидрина с *трет*-бутанолом и ионолом в присутствии щелочи могут быть получены ТБГ и ГИ, соответственно;
- так как скорость конверсии эпоксидных групп в реакции BF_3 : $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}(\text{CH}_3)_2$ с ТБГ выше по сравнению с ГИ, то ТБГ возможно использовать для оценки отверждающей способности исследуемых веществ в интервале температур 20—80 °С; при более высоких температурах предпочтительнее использовать нелетучий ГИ.

- использование ТБГ и ИГ позволяет избежать влияния диффузионного фактора при исследовании кинетики реакции конверсии эпоксидных групп в присутствии отвердителей эпоксидных смол.

Литература:

1. Григорьев А. П., Федотова О. Я. Лабораторный практикум по технологии пластических масс: В 2 ч. Ч. 2. — М.: Высшая школа, 1977. — 264 с.
2. Браун Д., Флойд А., Сейнзбери М. Спектроскопия органических веществ. — М.: Мир, 1992. — 302 с.
3. Вульфсон Н. С., Заикин В. Г., Микая А. И. Масс-спектрометрия органических соединений. — М.: Химия, 1986. — 312 с.
4. Эпоксидные олигомеры и клеевые композиции / Ю. С. Зайцев, Ю. С. Кочергин, М. К. Пактер, Р. В. Кучер. — К.: Наукова думка, 1990. — 200 с.

**С. Н. Савин, Ю. М. Пушкарёв, А. С. Кривоченко, К. К. Каракаш,
А. А. Дейнеко, О. О. Дужар**

1. Одеський національний університет, кафедра загальної хімії та полімерів
вул. Дворянська 2, Одеса, 65082, Україна
2. Одеський національний політехнічний університет, кафедра органічних та
фармацевтичних технологій,
пр. Шевченка 1, кор. 7, Одеса, 65044, Україна

СИНТЕЗ ТА ВЛАСТИВОСТІ 2-(ТРЕТ-БУТОКСІМЕТИЛ)-ОКСИРАНА І 2-((2,6-ДИ-ТРЕТ-БУТИЛ-4-МЕТИЛФЕНОКСІ)МЕТИЛ)-ОКСИРАНА

Резюме

Запропоновано методику синтезу модельних сполук 2-(трет-бутоксиметил)оксирана і 2-((2,6-ді-трет-бутил-4-метилфеноксі)-метил)оксирана, для визначення ефективності отверджувачів в процесах відтвердження епоксидних смол. Досліджено кінетику реакції отриманих сполук та епоксидної смоли ЕД-20 при 50 °С з комплексом трифторида бору з диметиланіліном у середовищі діетиленгліколя.

Ключові слова: епоксидний, відтвердження, кінетика.

**S. Savin, U. Pushkariov, A. Krivochenko, K. Karakash, A. Deineko,
O. Duzhar**

1. Odessa National University, Departmen of General Chemistry and Polymers,
Dvoryanska St. 2, Odessa, 65082, Ukraine
2. Odessa National Politechnical University, Departmen of organic and
pharmacologic technology
Shevchenko St. 1, k. 7, Odessa, 65044, Ukraine

SYNTHESIS AND PROPERTIES 2-(TRET-BUTOXIMETIL) OXIRANE AND 2-((2,6-DI-TRET-BUTIL-4-METILPH ENOXI)-METIL) OXIRANE

Summury

The method of synthetic of model compound of 2-(tret-butoxymethyl) oxirane and 2-((2,6-di-tret-butyl-4-methyl enoxi)-methyl) oxirane is proposed for study of effectivity hardened compound in the processes of hot-setting for epoxy resins. Kinetics conversion of the got compounds and epoxy resin ED-20 was studied at 50 °C with the complex of the BF₃ with a dimethylaniline in the medium of diethylenlglikol

Key words: epoxy, hardened, kinetic

ЗМІСТ

Н. В. Шматкова, Г. В. Яловський, І. Й. Сейфулліна, С. Е. Самбурський Синтез, термічна стійкість і будова комплексів олова(IV) з бензоїл- (саліцилоїл)гідразонами ароматичних альдегідів.....	65
А. А. Крисько, О. Л. Маловічко, С. А. Андронаті, Т. А. Кабанова Синтез та антиарегаційні властивості нового RGDF міметика — 4- (1,2,3,4-тетрагідроізохінолін-7-іл)аміно-4-оксобутирил-D-β-феніл-β- аланіну.....	73
М. І. Гавриленко, Т. О. Кіосе, Т. Л. Ракитська, О. М. Постолатій Сорбція діоксиду сірки базальтовим туфом, який імпрегновано водним розчином гексаметілентетраміну.....	79
О. Д. Андріанов, В. П. Петросян Енергія Фермі Ni, Ti, Nd та електрокаталітична активність потрійних сплавів цих металів	86
С. В. Бельтюкова, Г. О. Бичкова Сорбційно-люмінесцентне визначення морину у рослинній сировині	91
Б. М. Галкін, З. І. Жиліна Проблемна науково-дослідна лабораторія синтезу лікарських препаратів (ПНДЛ-5). Історія; розвиток; перспективи	98
М. В. Умінський, І. П. Колесникова, Ф. В. Макордей, А. В. Колесников, Н. М. Щадних Дослідження кисневих сполук заліза з високою валентністю в хімічних джерелах струму.....	102
Л. М. Солдаткіна, Л. О. Синькова, Є. В. Сагайдак, О. П. Полікарпов, О. А. Шункевич Сорбційне вилучення аніонних і катіонних барвників за допомогою волокнистого поліамфоліту фібан АК-22В	108
Т. В. Павловська, Ю. В. Ішков, С. В. Водзінський, О. В. Мазепа Новий підхід до синтезу 5-(4-ціанофеніл)-10,15,20-трифенілпорфірина	114
Правила для авторів	120

СОДЕРЖАНИЕ

Н. В. Шматкова, Г. В. Яловский, И. И. Сейфуллина, С. Э. Самбурский	
Синтез, термическая устойчивость и строение комплексов олова(IV) с бензоил-(салицилоил)гидразонами ароматических альдегидов.....	65
А. А. Крысько, О. Л. Маловичко, С. А. Андронати, Т. А. Кабанова	
Синтез и антиагрегационные свойства нового RGDF миметика — 4- (1,2,3,4-тетрагидроизохинолин-7-ил)амино-4-оксобутирил-D- β-фенил-β-аланина	73
М. И. Гавриленко, Т. А. Киосе, Т. Л. Ракитская, О. Н. Постолатий	
Сорбция диоксида серы базальтовім туфом, импрегнированным водным раствором гексаметилентетрамина	79
А. Д. Андреев, В. П. Петросян	
Энергия Ферми Ni,Ti,Nd и электрокаталитическая активность тройных дисперсных сплавов этих металлов	86
С. В. Бельтюкова, А. А. Бычкова	
Сорбционно-люминесцентное определение морина в растительном сырье	91
Б. Н. Галкин, З. И. Жилина	
Проблемная научно-исследовательская лаборатория синтеза лекарственных препаратов (ПНИЛ-5). История; развитие; перспективы	98
М. В. Уминский, И. П. Колесникова, Ф. В. Макордей,	
А. В. Колесников, Н. М. Щадных	
Исследование кислородных соединений железа с высокой валентностью в химических источниках тока	102
Л. М. Солдаткина, Л. А. Синькова, Е. В. Сагайдак,	
А. П. Поликарпов, А. А. Шункевич	
Сорбционное выделение анионных и катионных красителей с помощью волокнистого полиамфолита фибан АК-22В	108
Т. В. Павловская, Ю. В. Ишков, С. В. Водзинский, А. В. Мазепа	
Новый подход к синтезу 5-(4-цианофенил)-10,15,20-трифенилпорфирина	114
Правила для авторов	120

УДК 546.289.131+654.49

Н. В. Шматкова¹, Г. В. Яловский¹, И. И. Сейфуллина¹,
С. Э. Самбурский²

¹Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова,
химический факультет, кафедра общей химии и полимеров
ул. Дворянская, 2, Одесса 65083, Украина
тел. (0482)32-61-70; e-mail: lborn@ukr.net

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

СИНТЕЗ, ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ И СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ ОЛОВА(IV) С БЕНЗОИЛ- (САЛИЦИЛОИЛ)ГИДРАЗОНАМИ АРОМАТИЧЕСКИХ АЛЬДЕГИДОВ

Взаимодействием SnCl_4 с бензоил-(салицилоил)гидразонами 2-гидрокси-1-нафталальдегидов (H_2L) в ацетонитриле получены комплексы состава $[\text{SnCl}_3\text{L}] \cdot n\text{CH}_3\text{CN}$ ($n = 0-2$). Методами электронной, ИК- и спектроскопии ПМР доказано, что молекулы лигандов координированы атомом олова тридентатно через атом азота азометиновой группы и атомы кислорода карбонильной и окси- групп. Изучена термическая устойчивость полученных соединений. Предложены схемы строения.

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

В ходе систематического изучения комплексообразования тетрахлоридов германия(IV) и олова(IV) с полидентатными гидразонами ароматических альдегидов в различных неводных средах было обнаружено, что в зависимости от растворителя и строения лиганда в одних случаях образуются комплексы одинакового состава и строения, а в других — различного [1, 2]. Настоящая работа является логическим продолжением этого исследования и посвящена синтезу продуктов взаимодействия SnCl_4 с бензоил-(салицилоил)гидразонами ароматических альдегидов в ацетонитриле. В её задачу входило разработать методики синтеза, получить соответствующие комплексы, определить их состав, строение, свойства, в том числе термическую устойчивость и провести сравнение с аналогичной информацией, ранее полученной для комплексов германия(IV) с указанными гидразонами [3].

В работе использованы SnCl_4 «осч» ($\rho = 4,02$ г/мл), гидразиды бензойной, 2-гидроксибензойной кислот «ч», 2-гидроксибенз-, 2-гидрокси-1-нафталальдегид «ч». Органические растворители очищали и абсолютировали по методикам [4].

Бензоил- и салицилоилгидразоны 2-гидроксибензальдегида (H_2Bs , 2-ОН- H_2Bs) и 2-гидрокси-1-нафталальдегида (H_2Bnf , 2-ОН- H_2Bnf) синтезировали реакцией конденсации гидразидов и соответствующих альдегидов в метаноле по общей методике [5]. Полученные продукты перекристаллизовывали из метанола, выход 76—83 %. Идентификацию проводили методами масс-спектрометрии и ИК-спектроскопии (табл. 1): для H_2Bs — 240

$[\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2]^+$, 2-ОН-Н₂Bs — 256 $[\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3]^+$, Н₂Bnf — 290 $[\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2]^+$, 2-ОН-Н₂Bnf — 306 $[\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3]^+$.

Таблица 1

Данные ИК спектров гидразонов и комплексов олова(IV)

Соединение	$\nu(\text{OH})$	$\nu(\text{NH})$	$\nu(\text{CH})$	$\nu(\text{C=O})$	$\nu(\text{C=N})$	$\delta(\text{CH+ NH})$	$\nu(\text{Sn-N})$	$\nu(\text{Sn-O})$
Н ₂ Bs	3390с	3268	3058	1672 оч.с	1622ср	1607сл, 1580, 1537, 1488		
(I)		3210	3039	1618 оч.с		1603 оч.с, 1550, 1526, 1490	418	452
2-ОН-Н ₂ Bs	3400— 3360ш	3180	3049	1636 оч.с	1617 оч.с	1559 оч.с, 1542, 1489		
(II)	3340с	3172	3070	1620 оч.с		1597 оч.с, 1550, 1528, 1437	436	449
Н ₂ Bnf	3380с	3174	3027	1644 оч.с	1625ср	1605ср, 1576, 1469, 1413		
(III)		3240	3063	1618ср		1600 оч.с, 1546, 1531, 1411	420	456
2-ОН-Н ₂ Bnf	3400— 3360ш	3208	3054	1641 оч.с	1622ср	1605 оч.с, 1576, 1553, 1457		
(IV)	3345с	3175	3017	1620 оч.с		1600 оч.с, 1547, 1523, 1489	431	449

Синтез комплексных соединений $[\text{SnCl}_3(\text{HBs})]$ (I), $[\text{SnCl}_3(2\text{-OH-HBs})]$ (II), $[\text{SnCl}_3(\text{HBnf})]\cdot\text{CH}_3\text{CN}$ (III), $[\text{SnCl}_3(2\text{-OH-HBnf})]\cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ (IV) осуществляли следующим образом: к насыщенным при $t_{\text{кип}}$ ацетонитрильным растворам 0,002 моль лиганда (Н₂Bs, Н₂Bnf в 10 мл, 2-ОН-Н₂Bnf в 70 мл) и взвеси 2-ОН-Н₂Bs (0,002 моль в 50 мл ацетонитрила) прибавляли при непрерывном перемешивании 0,002 моль (0,24 мл) SnCl_4 . Растворы I, III выдерживали при $t = 50^\circ\text{C}$ до начала кристаллизации, а для выделения комплексов II, IV из соответствующих растворов отгоняли растворитель до объемов 10 (II) и 40 мл (IV). Затем все реакционные смеси оставляли для изотермического испарения при комнатной температуре для полноты осаждения. Полученные осадки отделяли на фильтре Шотта, промывали эфиром и сушили при $t = 80^\circ\text{C}$ до постоянной массы.

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

ИК-спектры поглощения (4000—400 см^{-1}) лигандов и комплексов, таблетированных с KBr, записывали на спектрофотометре Specord 75 IR.

Спектры ПМР растворов ряда гидразонов и комплексов I—IV в ДМФА регистрировали на спектрометре VXR-300 фирмы «Varian» на ядрах ^1H (300 МГц). Химические сдвиги сигналов пересчитаны в шкалу ТМС.

Термогравиметрические исследования проводили на Q-derivатографе системы Паулик-Паулик-Эрдей. Образцы нагревали на воздухе от 20 до 1000 °С со скоростью 10 град/мин. Навеска вещества 100 мг, держатель образца — платиновый тигель без крышки, эталон — прокаленный оксид алюминия.

Удельное сопротивление 10^{-3} М растворов соединений I—IV измеряли в ДМФА и нитробензоле с помощью цифрового измерителя С.Л.Р.Е. 7—8, тип электролита определяли в соответствии с таблицами [7]. Электронные спектры растворов гидразонов и I—IV в ДМФА снимали на спектрофотометре Specord UV—VIS.

Результаты элементного анализа и молярной электропроводности (λ) комплексов приведены в табл. 2.

Таблица 2

Данные элементного анализа и некоторые физико-химические характеристики комплексов I—IV

№	Брутто-формула	<i>Найдено вычислено</i>			$\lambda(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2/\text{ДМФА}),$ $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^2\cdot\text{моль}^{-1}$	Выход, %
		N	Cl	Sn		
I	$\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_2\text{SnCl}_3$	$\frac{6,01}{6,03}$	$\frac{22,18}{22,91}$	$\frac{25,23}{25,56}$	6,2 / 112,0	60,1
II	$\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_3\text{SnCl}_3$	$\frac{5,84}{5,83}$	$\frac{21,50}{22,14}$	$\frac{23,81}{24,71}$	7,7 / 115,0	50,1
III	$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{O}_2\text{SnCl}_3$	$\frac{7,55}{7,57}$	$\frac{18,11}{19,15}$	$\frac{18,92}{21,37}$	5,8 / 110,1	68,7
IV	$\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{N}_4\text{O}_3\text{SnCl}_3$	$\frac{9,12}{9,15}$	$\frac{18,21}{17,37}$	$\frac{18,84}{19,38}$	5,3 / 108,5	42,7

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Исследование взаимодействия тетрахлорида олова с гидразонами в ацетонитриле показало, что, независимо от гидразидного (бензоил-, 2-гидроксibenзоил-) и альдегидного (2-гидроксibenз-, 2-гидрокси-1-нафт-) фрагментов их молекул, образуются комплексы одинакового состава с молярным соотношением Sn : лиганд : Cl = 1 : 1 : 3 — $[\text{SnCl}_3(\text{HBs})]$ (I), $[\text{SnCl}_3(2\text{-OH-HBs})]$ (II), $[\text{SnCl}_3(\text{HBnf})]\cdot\text{CH}_3\text{CN}$ (III), $[\text{SnCl}_3(2\text{-OH-HBnf})]\cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ (IV). Они представляют собой кристаллические вещества, хорошо растворимые в ДМФА, ДМСО, ацетоне, среднерастворимые в ацетонитриле и нитробензоле.

По результатам измерения электропроводности I—IV в разных по донорной способности растворителях, все комплексы являются неэлектролитами в нитробензоле ($\text{DN}_{\text{SbCl}_5} = 4,4$) и двухионными электролитами в ДМФА ($\text{DN}_{\text{SbCl}_5} = 26,6$), при этом значения λ растворов не меняются со временем (табл. 2).

Это, по-видимому, свидетельствует о вытеснении молекулой ДМФА одного хлоридного иона из внутренней координационной сферы комплексов.

Обнаружено, что в электронных спектрах **I—IV** наблюдается однотипный bathochromный сдвиг всех полос поглощения, в том числе обусловленных переносом заряда внутрилигандных переходов $\pi \rightarrow \pi^*$ азометиновой связи в области 300—350 нм [8]. Это указывает на одинаковое перераспределение электронной плотности в молекулах лигандов, вызванное их координацией с Sn(IV) (табл. 3).

Таблица 3

Полосы поглощения в электронных спектрах гидразонов и **I—IV**

Соединение	$\lambda_{\max}$, (ε·10 ³)			
H ₂ Bs	290 (18,4)	300 (19,0)	330 (15,6)	
[SnCl ₃ (HBs)](I)	320 (17,4)	333 (17,0)	387 (15,0)	
2-OH-H ₂ Bs	295 (17,0)	302 (16,4)	336 (22,0)	
[SnCl ₃ (2-OH-HBs)](II)	315 (14,2)	338 (14,0)	400 (15,0)	
H ₂ Bnf	314 (14,0)	327 (19,6)	363 (18,0)	380 (16,8)
[SnCl ₃ (HBnf)]·CH ₃ CN(III)	332 (13,0)	347 (14,4)	425 (16,0)	448 (16,0)
2-OH-H ₂ Bnf	315 (14,4)	328 (19,6)	368 (19,6)	384 (18,0)
[SnCl ₃ (2-OH-HBnf)]·2CH ₃ CN(IV)	331 (12,6)	348 (13,0)	423(17,6)	447(16,0)

Анализ термогравиграмм комплексов показал, что характер их термоллиза, в целом, однотипный (табл. 4). Для сольватированных комплексов **III**, **IV** общему процессу термораспада предшествуют эндоэффекты удаления молекул ацетонитрила, что было доказано расчетами по ТГ и изотермическим закаливанием (табл. 4). Начало термораспада сопровождается эндо-эффектом с убылью массы на ТГ в интервале температур 224—350 °С. Результаты изотермического закаливания комплексов **I—IV** при соответствующих температурах (табл. 4) с последующим анализом твердых остатков показали, что при этом происходит деструкция комплексов с удалением трёх ионов хлора (табл. 4). За ней следуют два высокотемпературных эффекта ($\downarrow\uparrow$), обусловленных дальнейшим термическим разложением и горением продуктов распада.

Способ координации и форма координированных лигандов были определены совокупным анализом данных спектроскопии ПМР и ИК. При этом, основное внимание было уделено частотам колебаний и сигналам протонов функциональных групп, потенциально способных связываться с комплексообразователем.

Так, отсутствие в ПМР-спектрах **I—IV** сигнала протона альдегидной OH-группы позволяет заключить, что происходит её депротонирование за счёт связывания с Sn(IV), что согласуется с составом синтезированных комплексов. В указанных спектрах, по сравнению с лигандами, практически не претерпевают изменений сигналы протона NH-группы, а азометиновой группы — смещаются в слабое поле. Это свидетельствует о сохранении в комплексе

кетонной формы лиганда и координации азота $\text{CH}=\text{N}$ - группы с оловом(IV). Следует отметить, что сигналы гидроксогруппы гидразидного фрагмента, наблюдающиеся в спектрах 2-гидроксibenзоилгидразонов, в спектрах II, IV сохраняются, что указывает на отсутствие их связывания с оловом.

Таблица 4

Результаты исследования термической устойчивости комплексов (I—IV)

Соединение	Температурный интервал ΔT (t_{max} , °C) $\uparrow\downarrow$	Δm (ТГ), %	Т, °C закалки	Δm , % закалки	$\Delta m_{\text{теор}}$, %
$[\text{SnCl}_3(\text{HBs})]$ (I)	248—348(320) $\downarrow$ 406—460(440) $\downarrow$ 460—620(570) $\uparrow$	40,0 34,0 14,6	325	41,6	$\Delta m(3\text{Cl}^-) = 22,91$
$[\text{SnCl}_3(2\text{-OH-HBs})]$ (II)	252—308(290) $\downarrow$ 310—370(350) $\downarrow$ 390—680(590) $\uparrow$	12,0 23,0 47,0	360	37,0	$\Delta m(3\text{Cl}^-) = 22,14$
$[\text{SnCl}_3(\text{HBnf})] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (III)	136—230(180) $\downarrow$ 250—315(310) $\downarrow$ 400—470(450) $\downarrow$ 470—620(580) $\uparrow$	7,5 24,0 36,0 14,0	220 325	7,4 25,0	$\Delta m(-1\text{CH}_3\text{CN}) = 7,19$ $\Delta m(3\text{Cl}^-) = 19,15$
$[\text{SnCl}_3(2\text{-OH-HBnf})] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ (IV)	60—160 (150) $\downarrow$ 224—302(280) $\downarrow$ 340—382(360) $\downarrow$ 517—650(640) $\uparrow$	12,0 24,8 14,0 34,0	160 300	12,4 26,0	$\Delta m(-2\text{CH}_3\text{CN}) = 13,4$ $\Delta m(3\text{Cl}^-) = 17,37$

Таблица 5

Данные ПМР-спектров гидразонов и комплексов I—IV

Соединение	Химические сдвиги сигналов ^1H функциональных групп (σ , м.д.)			
	Ar-OH альдегид	-NH-	-CH=N-	Ar-OH гидразид
H_2Bs	11,582	10,433	8,451	
$[\text{SnCl}_3(\text{HBs})]$ (I)	—	10,411	8,555	
H_2Bnf	12,781	12,210	9,496	
$[\text{SnCl}_3(\text{HBnf})] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (III)	—	12,242	9,514	
2-OH- H_2Bs	12,034	11,191	8,686	11,722
$[\text{SnCl}_3(2\text{-OH-HBs})]$ (II)	—	11,211	9,866	12,050
2-OH- H_2Bnf	12,729	12,103	9,546	11,732
$[\text{SnCl}_3(2\text{-OH-HBnf})] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ (IV)	—	12,573	9,807	12,125

Сравнение ИК-спектров I—IV и гидразонов показало, что в них, как и в ПМР-спектрах, происходят однотипные изменения в области колебаний функциональных групп. В качестве примера на рис. 1 приведены ИК-спектры H_2Bnf и $[SnCl_3(HBnf)] \cdot CH_3CN$ (III).

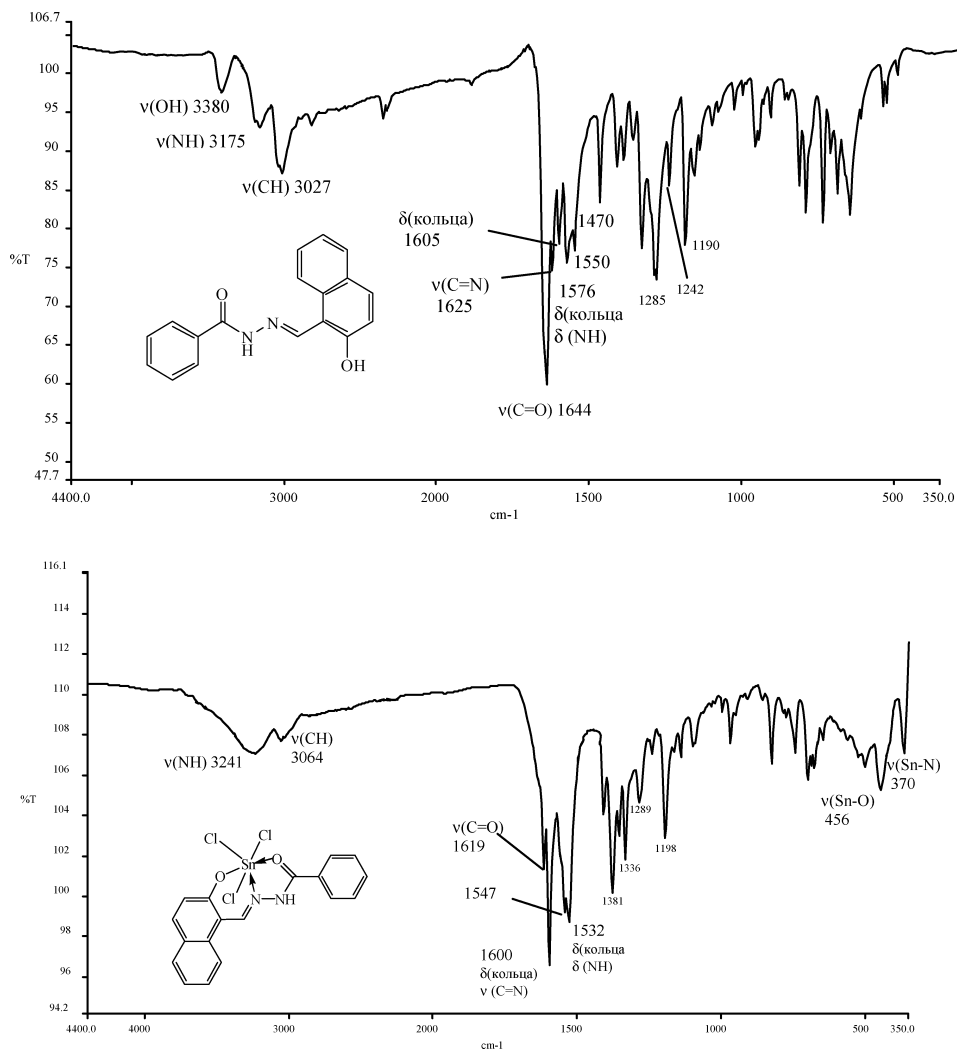


Рис. 1. ИК-спектры H_2Bnf и $[SnCl_3(HBnf)] \cdot CH_3CN$ (III)

Так, в ИК-спектрах комплексов отсутствуют частоты $\nu(OH)$ и смещаются в низкочастотную область $\nu(NH)$, $\nu(C=O)$ по сравнению с аналогичными полосами поглощения в спектрах гидразонов (табл. 1). Одновременно в обсуждаемых ИК-спектрах комплексов появляются полосы средней интенсивности в области $450-460\text{ см}^{-1}$ отнесенные к $\nu(Sn-O)$. Следует отметить, что в спектрах комплексов II, IV происходят однотипные со спектрами I, III изменения. Правда, идентификации полос поглощения $\nu(OH)$ мешает

наличие OH-заместителей в гидразидном фрагменте молекул соответствующих гидразонов: в ИК-спектрах этих комплексов наблюдается сужение полосы $\nu(\text{OH})$ по сравнению с её шириной в ИК-спектрах гидразонов. Однако, одинаковый состав I—IV позволяет сделать вывод об отсутствии связи олова с гидразидной OH-группой, частоты колебаний которой сохраняются в соответствующих ИК-спектрах комплексов.

ИК-спектры I—IV в области $\nu(\text{C}=\text{N})$ оказались неинформативными, так как при координации полоса поглощения этой связи смещается в низкочастотную область на 15—20 см^{-1} и накладывается на $\delta(\text{CH})$ кольца в области 1600—1605 см^{-1} . Однако, энергетическая выгода образования сопряженных циклов и наличие в ИК-спектрах комплексов новых полос валентных колебаний связи $\text{Sn} \leftarrow \text{N}$ в области 417—436 см^{-1} указывают на связывание азометинового атома азота с атомом олова.

Такие изменения в ПМР и ИК-спектрах свидетельствуют о реализации в комплексах I—IV тридентатноциклической координации монодепротонированной формы лиганда через азометиновый атом азота и кислороды карбонильной и оксигрупп, что показано на рис. 1.

Таким образом, в результате взаимодействия SnCl_4 с рядом арилгидразонов (H_2L) в ацетонитриле независимо от гидразидного (бензоил-, 2-гидроксibenзоил-) и альдегидного (2-гидроксibenз-, 2-гидрокси-1-нафт-) фрагментов их молекул, образуются комплексы одинакового состава — $[\text{SnCl}_3(\text{HL})] \cdot n\text{CH}_3\text{CN}$ ($n = 0—2$). Проведено сравнение координационных соединений олова и германия с указанными гидразонами и показано, что в зависимости от центрального атома их состав меняется: соотношение $\text{Sn} : \text{L} = 1 : 1$ и $\text{Ge} : \text{L} = 1 : 2$. В комплексах олова реализуется кетонная форма лиганда, а в германиевых — енольная. Общим для них является тридентатная O, N, O-координация лиганда без участия гидроксогруппы гидразидного фрагмента и октаэдрический полиэдр комплексообразователя.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сейфуллина И. И., Шматкова Н. В., Марцинко Е. Э. Особенности комплексообразования тетраоксида германия с азот- и кислородсодержащими амполидентатными лигандами // Коорд. химия. — 2004. — Т. 30, № 3. — С. 228—234.
2. Сейфуллина И. И., Шматкова Н. В. Бензоил-(пиридиноил)гидразоны ароматических альдегидов в реакциях комплексообразования с тетраоксидами германия и олова // Тез. XXIII Междунар. Чугаев. Конф. по коорд.химии. — Одесса, 2007 — С. 47—49.
3. Shmatkova N. V., Seifullina I. I. Germanium (IV) complexes with substituted o-oxybenzaldehyde benzoylhydrazones // Poster Abstract 35—th International Conf. on Coord. Chem. ICCS 35. — Heidelberg, 2002. — P. 646.
4. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э. Органические растворители. Физические свойства и строение: Пер. с англ. — М.: ИЛ, 1958. — 519 с.
5. Вейганд-Хильгетат. Методы эксперимента в органической химии. — М.: Химия, 1968. — 944 с.
6. Ключников Н. Г. Руководство по неорганическому синтезу. — М.: Химия, 1965. — 104 с.
7. Geary W. J. The use of conductivity measurements in organic solvents for the characterisation of coordination compounds // Coord. Chem. Rev. — 1971. — № 7. — P. 81—122.
8. Оришук С. І., Чундак С. Ю., Волков С. В., Пехньо В. І., Харькова Л. Б. Координаційні сполуки родію (III) з саліциліденгідразонами карбонових кислот// Укр. хім. журнал. — 2001. — Т. 67, № 1. — С. 3—7.

Н. В. Шматкова¹, Г. В. Яловський¹, І. Й. Сейфулліна¹,
С. Е. Самбурський²

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

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

СИНТЕЗ, ТЕРМІЧНА СТІЙКІСТЬ І БУДОВА КОМПЛЕКСІВ ОЛОВА(IV) З БЕНЗОЇЛ-(САЛІЦИЛОЇЛ)ГІДРАЗОНАМИ АРОМАТИЧНИХ АЛЬДЕГІДІВ

Резюме

Взаємодією SnCl_4 з бензоїл-(саліцилоїл)гідразонами 2-гідрокси(бенз)-1-нафталальдегідів (L) в ацетонітрилі отримано комплекси складу $[\text{SnCl}_3\text{L}] \cdot n\text{CH}_3\text{CN}$ ($n = 0-2$). Методами електронної, ІЧ- та спектроскопії ПМР доведено, що молекули лігандів є координованими атомом олова тридентатно через атом Нітрогену азометинової групи і атоми Оксигену карбонільної та окси- груп. Вивчено термічну стійкість отриманих сполук.

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

N. V. Shmatkova¹, G. V. Yalovskiy¹, I. I. Seifullina¹, S. E. Samburskii²

¹Odessa National University, department of general chemistry and polymers,
Dvoryanskaya St., 2, Odessa, 65082

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

SYNTHESIS, THERMAL STABILITY AND STRUCTURE OF TIN(IV) COMPLEXES WITH AROMATIC ALDEHYDES BENZOYL- (SALICYLOYL)HYDRAZONES

Summary

The complexes of composition $[\text{SnCl}_3\text{L}] \cdot n\text{CH}_3\text{CN}$ ($n=0-2$) have been obtained by SnCl_4 interaction with 2-hydroxy(benz)-1-naphthaldehydes benzoyl-(salicyloyl)hydrazones in acetonitrile. It was proved by methods of electronic, IR- and PMR spectroscopy ligands molecules to be coordinated by tin atom as tridentate ones via azomethine group nitrogen atom and carbonyl and oxy-groups oxygen atoms. The thermal stability of obtained compounds has been studied. The structure schemes are offered.

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

УДК 577.32'17.012:543.422.25

А. А. Крысько, О. Л. Маловичко, С. А. Андронати, Т. А. Кабанова

Физико-химический институт им. А. В. Богатского НАН Украины

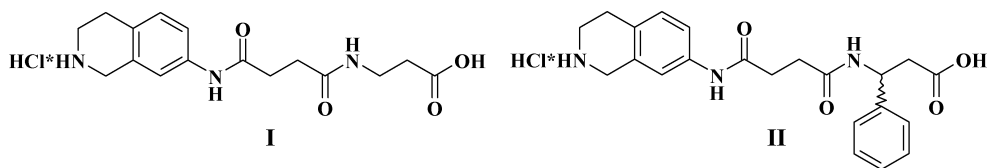
65080, Одесса, Люстдорфская дорога, 86

СИНТЕЗ И АНТИАГРЕГАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА НОВОГО RGDF МИМЕТИКА — 4-(1,2,3,4-ТЕТРАГИДРОИЗОХИНОЛИН-7-ИЛ)АМИНО-4-ОКСОБУТИРИЛ-D- β -ФЕНИЛ- β -АЛАНИНА

Синтезирован новый оптически активный RGDF миметик — 4-(1,2,3,4-тетрагидроизохинолин-7-ил)амино-4-оксобутирил-D- β -фенил- β -аланин. Установлено, что синтезированный пептидомиметик проявляет высокую антиагрегационную активность *in vitro* ($IC_{50} = 7.9$ нМ) и высокий аффинитет к фибриноновым рецепторам ($IC_{50} = 0.30$ нМ).

Ключевые слова: RGDF миметик, агрегация тромбоцитов, $\alpha_{IIb}\beta_3$, пептидный синтез.

Ранее были синтезированы линейные RGDF миметики I и II на основе 4-(1,2,3,4-тетрагидроизохинолин-7-ил)амино-4-оксобутановой кислоты, моделирующей остаток Arg-Gly [1]. Asp-Phe-участок заменён остатками β -аланина или D,L- β -фенил- β -аланина. Синтезированные RGDF миметики, производные 4-(1,2,3,4-тетрагидроизохинолин-7-ил)амино-4-оксобутановой кислоты, проявили высокую антиагрегационную активность в опытах *in vitro*, на богатой тромбоцитами плазме крови человека. Значения IC_{50} составляли $30,0 \pm 1.6$ нмоль/л (для I) и $13,0 \pm 1,0$ нмоль/л (для II). С целью выяснения молекулярного механизма антиагрегационного действия RGDF миметиков I и II проведено изучение их влияния на специфическое связывание меченого флюоресцеином фибриногена (FITC-Fg) с его рецептором на суспензии отмытых человеческих тромбоцитов. Установлено, что соединения I и II ингибируют связывание FITC-Fg с $\alpha_{IIb}\beta_3$ на суспензии отмытых тромбоцитов человека с IC_{50} , равными $1,20 \pm 0,14$ нмоль/л (для I) и $1,00 \pm 0,12$ нмоль/л (для II) [1].



Целью настоящего исследования является получение нового RGDF миметика — 4-(1,2,3,4-тетрагидроизохинолин-7-ил)амино-4-оксобутаноил-D- β -фенил- β -аланина (III), изучение его антиагрегационных свойств и аффинитета к $\alpha_{IIb}\beta_3$.

Синтез целевого RGDF миметика III представлен на нижеследующей схеме 1. 7-Нитро-1,2,3,4-тетрагидроизохинолин (IV) использовали в ка-

честве исходного соединения, аминогруппу соединения **IV** блокировали Вос-защитой. Восстановление нитрогруппы соединения **V** и ацилирование янтарным ангидридом аминопроизводного **VI** приводило к получению 4-(2-Вос-1,2,3,4-тетрагидроизохинолин-7-ил)амино-4-оксобутановой кислоты (**VII**). Активировали карбоксильную группу соединения **VII** при помощи DCC и SuOH, последующее взаимодействие с D-β-фенил-β-аланином в присутствии NaHCO_3 давало Вос-производное **VIII**. Удаление Вос-защиты приводило к целевому соединению **III**.

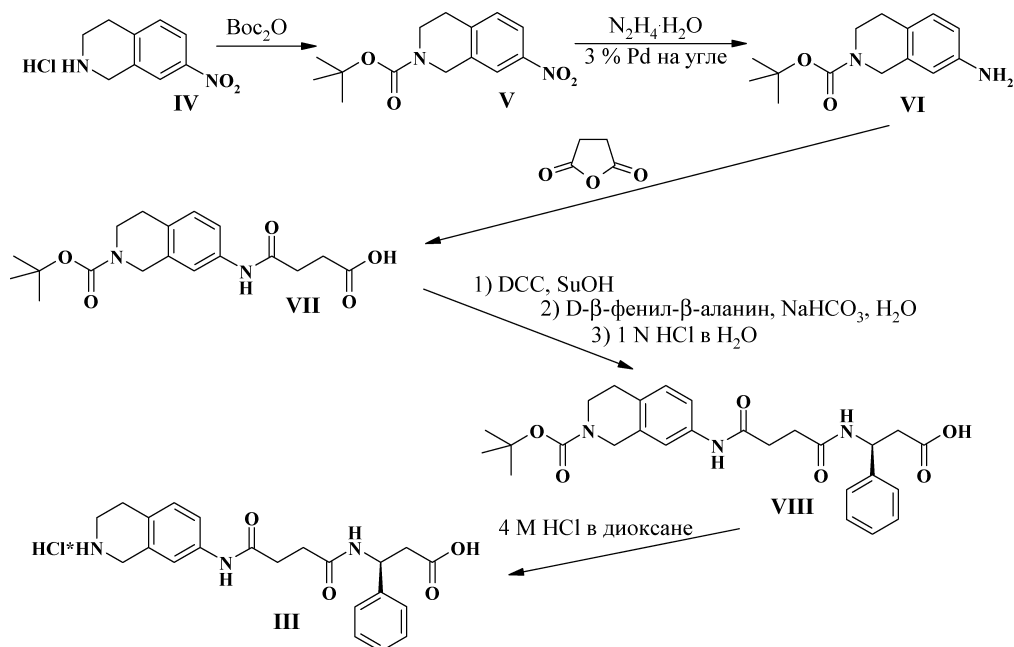


Схема 1. Синтез RGDF миметика **III**

Структура полученных соединений была подтверждена с помощью методов масс-спектрометрии и спектроскопии ^1H ЯМР. В спектрах ^1H ЯМР полученных соединений присутствовали все характерные сигналы протонов с соответствующими интегральными интенсивностями.

Миметик **III** проявил высокую антиагрегационную активность в опытах *in vitro* на богатой тромбоцитами плазме крови человека, $\text{IC}_{50} = 7,9 \pm 0,9$ нмоль/л. Эксперименты проводились по методу Born G.V. [2] на образцах крови, полученных по крайней мере от трех доноров. Богатую тромбоцитами плазму (БТП) получали из крови здоровых доноров, взятой из локтевой вены натошак. АДФ (конечная концентрация 10 μM) была использована как индуктор агрегации тромбоцитов. RGDS пептид, который взяли в качестве вещества сравнения, проявил активность в том же эксперименте с $\text{IC}_{50} = 31000,0 \pm 2000,0$ нмоль/л. С целью выяснения молекулярного ме-

ханизма антиагрегационного действия миметика III проведено изучение его влияния на специфическое связывание меченого флуоресцеином фибриногена (FITC-Fg) с его рецепторами ($\alpha_{IIb}\beta_3$) на суспензии отмытых тромбоцитов человека по методике Xia Z. [3]. FITC-Fg, полученный по методу, описанному Hantgan R. [4], специфически связывается с рецепторами на тромбоцитах с константой диссоциации (K_d), равной 1,02 μ M. Экспериментальные данные свидетельствуют о высоком аффинитете соединения III к $\alpha_{IIb}\beta_3$, $IC_{50} = 0,30 \pm 0,05$ нмоль/л. Значение показателя IC_{50} для RGDS пептида (вещество сравнения) в этом же эксперименте равно 13000,00 $\pm$ 1600,00 нмоль/л.

Таким образом, проведенные исследования позволяют рассматривать соединение III как перспективный потенциальный антиагрегант, заслуживающий дальнейшего углубленного изучения.

Экспериментальная часть

Спектры 1H -ЯМР записаны на приборе Varian WXP-300 (Varian, Германия), с рабочей частотой 299,95 МГц, внутренний стандарт — тетраметилсилан, при температуре 25 °С. Масс-спектры FAB записаны на приборе VG 7070 (VG, Великобритания) с использованием глицериновой матрицы, ионизация осуществлялась пучком атомов Хе с энергией 8 keV. ТСХ осуществляли на пластинках Silufol (Kavalier, Чехия) и Kieselgel 60 (Merck, Германия) в следующих системах растворителей: 10 % этилацетат — гексан (А); 40 % этилацетат — гексан (Б); бензол — ацетон — уксусная кислота (100-50-1) (В); хлороформ — этилацетат — метанол (9-3-2) (Г); хлороформ — этилацетат — метанол — уксусная кислота (9-3-2-1) (Д); аммиак — диоксан (1-5) (Е). Вещества обнаруживали на хроматограммах с помощью нингидринового и хлор-толуидинового реактивов.

Гидрохлорид 7-нитро-1,2,3,4-тетрагидроизохинолина (IV) [5]. 5,0 г (0,0375 моль) 1,2,3,4-тетрагидроизохинолина растворяли при охлаждении в 18,6 мл концентрированной серной кислоты. Поддерживая температуру ниже -5 °С, прибавляли порциями 4,07 г (0,0402 моль) KNO_3 . После прибавления всего количества KNO_3 реакционную смесь оставляли на ночь при комнатной температуре. Затем ее выливали на 100 г измельченного льда и подщелачивали NH_4OH до pH 9. Продукт экстрагировали хлороформом (3 $\times$ 50 мл), хлороформные вытяжки объединяли и промывали последовательно водой и насыщенным раствором NaCl. Органический слой сушили безводным сульфатом натрия, осушитель отфильтровывали, растворитель упаривали досуха. Остаток растворяли в 30 мл спирта и прибавляли 5 мл концентрированной HCl. Выпавший осадок отфильтровывали и промывали на фильтре 30 мл спирта. Выход: 3,54 г (53 %). Т.пл. = 217—19 °С. Масс-спектр, m/e (I %): 178 (48), 177 (100), 161 (16), 149 (41), 132 (10), 131 (48), 130 (14), 104 (7), 103 (24), 102 (9), 91 (23), 77 (35), 65 (9), 63 (5), 51 (13), 39 (6), 38 (13), 36 (46).

2-Вос-7-нитро-1,2,3,4-тетрагидроизохинолин (V). 4,0 г (0,0186 моль) IV растворяли в 20 мл воды, прибавляли 1 г (0,0250 моль) NaOH. К раствору прибавляли раствор 4,06 г (0,0186 моль) Вос₂O в 50 мл хлороформа. Смесь перемешивали 2 ч при комнатной температуре. Хлороформный слой отделяли, промывали последовательно водой (20 мл), 1 н. раствором HCl (3 × 20 мл), 5 %-ным раствором NaHCO₃ (3 × 30 мл) и водой (20 мл). Органический слой сушили безводным сульфатом натрия, осушитель отфильтровывали, растворитель упаривали досуха. Выход: 6,11 г (98 %). Масло. $R_f = 0,5$ (А). Масс-спектр, m/e (I %): 222 (9), 221 (10), 205 (8), 57 (100), 41 (11), 32 (49). Масс-спектр FAB, m/z : 301 [M+Na]⁺. Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 1,44 с (9H), 2,90 т (J = 5,8 Hz, 2H), 3,58 т (J = 5,8 Hz 2H), 4,63 с (2H), 7,75 д (J = 8,4 Hz, 1H), 8,02 дд (J = 2,5 Hz, 1H), 8,12 д (J = 2,5 Hz, 1H).

2-Вос-7-амино-1,2,3,4-тетрагидроизохинолин (VI). 2,0 г (0,0072 моль) V растворяли в 30 мл спирта, прибавляли 0,1 г 3 %-го Pd/C. При перемешивании смесь доводили до кипения растворителя и постепенно прикапывали 5 мл (0,100 моль) 95 %-ого гидразингидрата. После прибавления всего количества гидразингидрата реакционную смесь кипятили ещё 30 мин. Катализатор отфильтровывали, растворитель упаривали досуха, а маслообразный остаток сушили 1 ч при температуре 50 °С и давлении 2 мм рт. ст. Выход: 1,75 г (95 %). $R_f = 0,62$ (Б). Масс-спектр, m/e (I %): 248 (12), 192 (22), 191 (40), 119 (32), 72 (5), 60 (48), 57 (60), 56 (41), 55 (15), 45 (64), 44 (45), 43 (73), 42 (6), 41 (100), 39 (25). Масс-спектр FAB, m/z : 271 [M+Na]⁺. Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 1,42 с (9H), 2,57 т (J = 5,9 Hz, 2 H), 3,48 т (J = 5,9 Hz, 2H), 4,32 с (2H), 4,88 уш.с (2H), 6,31 с (1H), 6,40 дд (J = 2,2 Hz, J = 8,1 Hz, 1H), 6,78 д (J = 8,1 Hz, 1H).

4-(2-Вос-1,2,3,4-тетрагидроизохинолин-7-ил-амино)-4-оксобутановая кислота (VII). 1,0 г (0,004 моль) VI и 0,4 г (0,004 моль) янтарного ангидрида растворяли в 20 мл сухого хлороформа. Смесь доводили до кипения и оставляли при комнатной температуре на 1 ч. Хлороформный раствор промывали 1 н. раствором HCl (2 × 20 мл) и водой (20 мл). Органический слой сушили безводным сульфатом натрия, осушитель отфильтровывали, а растворитель упаривали досуха. Выход: 1,33 г (95 %). Масло. $R_f = 0,37$ (Б). Масс-спектр, m/e (I %): 292 (6), 291 (8), 274 (15), 273 (23), 249 (10), 229 (11), 201 (13), 192 (20), 191 (38), 175 (7), 147 (8), 132 (9), 120 (7), 119 (45), 57 (100), 56 (5), 41 (19). Масс-спектр FAB, m/z : 349 [M+H]⁺, 372 [M+Na]⁺. Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 1,42 с (9H), 2,49 — 2,54 т (4H), 2,70 т (J = 5,8 Hz, 2H), 3,52 т (J = 5,8 Hz, 2H), 4,44 с (2H), 7,06 д (J = 8,1 Hz, 1H), 7,28—7,31 м (1H), 7,45 с (1H), 9,90 с (1H), 12,12 уш.с (1H).

4-(2-Вос-1,2,3,4-тетрагидроизохинолин-7-ил)амино-4-оксобутирил-D- β -фенил- β -аланин (VIII). 1,0 г (0,0029 моль) VII, 0,33 г (0,0029 моль) SuOH и 0,59 г (0,0029 моль) DCC растворяли в 20 мл безводного ацетонитрила. Раствор перемешивали 30 мин, выпавший за это время осадок отфильтровывали, а фильтрат упаривали в вакууме при температуре не выше 20 °С. Маслообразный остаток растворяли в 50 мл хлороформа и промывали по-

следовательно водой (20 мл), 1 н. раствором HCl (3×20 мл) и 5 %-ным NaHCO_3 (3×30 мл). Органический слой сушили безводным сульфатом натрия, осушитель отфильтровывали, а растворитель упаривали досуха. Маслообразный остаток растворяли в 10 мл изопропанола и к полученному раствору добавляли раствор 0,49 г (0,0058 моль) NaHCO_3 и 0,58 г (0,0029 моль) гидрохлорида D- β -фенил- β -аланина в 10 мл воды. Смесь перемешивали 2 ч при комнатной температуре, затем растворитель упаривали в вакууме. Маслообразный остаток растворяли в 50 мл хлороформа и промывали последовательно водой (20 мл), 1 н. раствором HCl (3×20 мл) и водой (20 мл). Органический слой сушили безводным сульфатом натрия, осушитель отфильтровывали, а растворитель упаривали досуха. Сырой продукт очищали методом флеш-хроматографии на Kieselgel 60 (Merck), используя элюенты: хлороформ и 5 %-ный раствор этанола в хлороформе (по объёму). Фракции, содержащие чистый продукт, объединяли и упаривали. Остаток сушили в вакууме над CaCl_2 . Выход: 0,41 г (75 %). Масло. $R_f = 0,31$ (Б). $R_f = 0,65$ (В). Масс-спектр FAB, m/z : 496 $[\text{M}+\text{H}]^+$. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1,42 с (9H), 2,43—2,54 м (4H), 2,66—2,71 м (4H), 3,52 т ($J = 5,4$ Hz, 2H), 4,44 с (2H), 5,19 к ($J = 7,4$ Hz, 1H), 7,05 д ($J = 8,4$ Hz, 1H), 7,21—7,44 м (7H), 8,43 д ($J = 8,4$ Hz, 1H), 9,87с (1H), 12,24 уш.с (1H).

Гидрохлорид 4-(1,2,3,4-тетрагидроизохинолин-7-ил)амино-4-оксо-бутирил-D- β -фенил- β -аланина (III). 0,347 г (0,0007 моль) Вос-производного VIII растворяли в 20 мл сухого хлороформа и пропускали в течении 1 ч ток сухого HCl. Растворитель упаривали, а твердый остаток сушили 2 ч при температуре 40 °С и давлении 2 мм рт. ст. Выход: 0,27 г (98 %). Вещество гигроскопично. $R_f = 0,64$ (Д). Масс-спектр FAB, m/z : 396 $[\text{M}+\text{H}]^+$. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 2,41—2,54 м (4H), 2,67 д ($J = 6,9$ Hz, 2H), 2,93 т ($J = 5,8$ Hz, 2H), 3,30—3,33 м (2H), 4,20 с (2H), 5,18 к ($J = 7,7$ Hz, 1H), 7,12 д ($J = 8,1$ Hz, 1H), 7,20—7,31 м (6H), 7,50 с (1H), 8,49 д ($J = 8,4$ Hz, 1H), 9,52 уш.с (2H), 10,06 с (1H).

Литература

1. Krysko A. A., Malovichko O. L., Andronati S. A., Kabanova T. A., Karaseva T. L., Petrus A. S. Novel fibrinogen receptor antagonists — RGDF mimetics, 4-(1,2,3,4-tetrahydroisoquinoline-7-yl)amino-4-oxobutyric acid derivatives / Medicinal Chemistry. — 2006. — Vol. 2, № 3. — P. 295—298.
2. Born G. V. R. Aggregation of blood platelets by adenosine diphosphate and its reversal / Nature. — 1962. — Vol. 194, № 4832. — P. 927—929.
3. Xia Z., Wong T., Liu Q., Kasirer-Friede A., Brown E., Frojmnvic M.M.. Optimally functional fluorescein isothiocyanate labelled fibrinogen for quantitative studies of binding to activated platelets and platelet aggregation / British J. Haematology. — 1996. — Vol. 93, № 13. — P. 204—214.
4. Hantgan R. An investigation of fibrin-platelet adhesive interactions by microfluorimetry / Biochim. Biophys. Acta. — 1987. — Vol. 927. — P. 55—64.
5. Ajao J. F. and Bird C. W. The preparation and oxidative dimerisation of 2-acetyl-7-hydroxy-1,2,3,4-tetrahydroisoquinoline. A new approach to tetrahydroisoquinoline synthesis / J. Heterocycl. Chem. — 1985. — Vol. 22, № 2. — P. 329—331.

А. А. Крысько, О. Л. Маловичко, С. А. Андронати, Т. А. Кабанова
Фізико-хімічний інститут ім. О. В. Богатського НАН України
65080, Одеса, Люстдорфська дорога, 86

**СИНТЕЗ ТА АНТИАРЕГАЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ НОВОГО RGDF
МІМЕТИКА — 4-(1,2,3,4-ТЕТРАГІДРОІЗОХІНОЛІН-7-ІЛ)АМІНО-
4-ОКСОБУТИРИЛ-D- β -ФЕНІЛ- β -АЛАНІНУ**

Резюме

Синтезовано новий оптично активний RGDF міметик — 4-(1,2,3,4-тетрагідроізохінолін-7-іл)аміно-4-оксобутирил-D- β -феніл- β -аланін. Встановлено, що синтезований пептидоміметик проявляє високу антиагрегаційну активність *in vitro* ($IC_{50} = 7,9$ нМ) та високий афінитет до фібриногенових рецепторів ($IC_{50} = 0,30$ нМ). **Ключові слова:** RGDF міметик, агрегація тромбоцитів, $\alpha_{IIb}\beta_3$, пептидний синтез.

A. A. Krysko, O. L. Malovichko, S. A. Andronati, T. A. Kabanova
A. V. Bogatsky Physico-Chemical Institute of the
National Academy of Sciences of Ukraine
65080, Odessa, 86 Lustdorfskaya doroga

**SYNTHESIS AND ANTIAGGREGATIVE PROPERTIES OF NEW RGDF
MIMETIC — 4-(1,2,3,4-TETRAHYDROISOQUINOLINE-7-YL)AMINO-4-
OXOBUTYRYL-D- β -PHENYL- β -ALANINE**

Summary

It have been synthesized the novel optically active RGD mimetic — 4-(1,2,3,4-tetrahydroisoquinoline-7-yl)amino-4-oxobutyryl-D- β -phenyl- β -alanine. It have been established that synthesized peptidomimetic possesses a potent *in vitro* antiaggregative activity ($IC_{50} = 7.9$ нМ) and a high affinity for fibrinogen receptor ($IC_{50} = 0.30$ нМ).

Key words: RGD mimetic, platelet aggregation, $\alpha_{IIb}\beta_3$, peptide synthesis.

УДК 546.224-31:549.67:544.723

М. И. Гавриленко, Т. А. Киосе, Т. Л. Ракитская, О. Н. Постолатий

Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова,
кафедра неорганической химии и химической экологии,
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082, Украина

СОРБЦИЯ ДИОКСИДА СЕРЫ БАЗАЛЬТОВИМ ТУФОМ, ИМПРЕГНИРОВАННЫМ ВОДНЫМ РАСТВОРОМ ГЕКСАМЕТИЛЕНТЕТРАМИНА

Изучен процесс сорбции диоксида серы базальтовым туфом, импрегнированным водным раствором гексаметилентетрамина (ГМТА). Определено влияние в динамических условиях концентрации ГМТА и влагосодержания хемосорбента на его поглотительную емкость. Хемосорбент может быть использован для средств индивидуальной защиты органов дыхания и малогабаритных установок для очистки воздуха от диоксида серы на предприятиях химической промышленности, цветной металлургии и тепловых электростанциях.

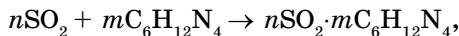
Ключевые слова: диоксид серы, гексаметилентетрамин, базальтовый туф, хемосорбция

Известно, что при производстве серной кислоты, обжиге сульфидов металлов на предприятиях цветной металлургии, при сжигании каменного угля, содержащего серу, на тепловых электростанциях и во многих других производствах в атмосферный воздух выделяется большое количество диоксида серы. В воздухе производственных помещений его концентрации часто значительно превышает предельно допустимую концентрацию (10 мг/м^3 для рабочей зоны) несмотря на использование установок санитарной очистки отходящих газов. Поэтому возникает задача разработки высокоэффективных средств индивидуальной защиты органов дыхания рабочих от SO_2 в виде респираторов либо противогазов. Для их оснащения необходимо создавать дешевые, доступные и надежные сорбенты. Решению этой задачи посвящена настоящая статья.

Известно большое количество способов очистки воздуха и отходящих газов промышленных предприятий от диоксида серы [1, 2]. Среди них особое место занимают методы, основанные на использовании азотсодержащих оснований, например гексаметилентетрамина (ГМТА), карбамида, моно-, ди- и триэтаноламинов [3, 4]. Среди перечисленных соединений особое место занимает ГМТА. Это соединение в виде водных растворов [3–6] или трёхкомпонентных систем [7] использовалось для практической реализации в абсорбционных системах газоочистки, например в эрлифтных аппаратах [7, 8].

Взаимодействие SO_2 с ГМТА изучалось в воде, 10%-ном водном растворе глицерина, этиловом и пропиловом спиртах, а также в ацетоне и бензоле при 20°C [4]. При данной температуре в качестве твёрдых фаз реализуются соединения состава $2\text{SO}_2\cdot\text{ГМТА}\cdot\text{Am}$ [3].

Взаимодействие ГМТА с SO_2 в водных растворах протекает в соответствии со следующим уравнением реакции:



где $n = 2, 3, 4$. Реальное значение n зависит от условий взаимодействия диоксида серы с уротропином. В этой связи, система $\text{SO}_2 - \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 - \text{H}_2\text{O}$ была изучена также при 0°C , 5°C , 10°C [3]. Исследование систем при низких температурах интересно тем, что растворимость SO_2 и ГМТА с понижением температуры увеличивается и можно ожидать появления новых твёрдых фаз. Кроме того поглотительная ёмкость водных растворов ГМТА по отношению к SO_2 при понижении температуры увеличивается, что представляет интерес в технологическом плане.

Таким образом, использование водных раствором ГМТА, как активного компонента хемосорбентов диоксида серы, весьма перспективно. Однако их применение в индивидуальных средствах защиты органов дыхания, которые бы работали по принципу использования процесса абсорбции, весьма затруднено. Поэтому нами сделана попытка импрегнирования пористого носителя, в качестве которого использован природный базальтовый туф (П-БТ), водными растворами ГМТА.

Известно, что природные цеолиты имеют меньшую поглотительную способность при очистке газов от диоксида серы по сравнению с синтетическими [9—16]. Однако она вполне достаточна для извлечения SO_2 из отходящих газов промышленных предприятий. Кроме того они имеют значительно меньшую стоимость. Поэтому в качестве носителя хемосорбента нами использован базальтовый туф (месторождение Ровенской области), который относится к природным цеолитам, содержащим в масс. %: клиноптилолита — 35—40 и морденита, (30—40) монтморилонита, остальное — полевой шпат, кремнезем и гематит.

Базальтовый туф предварительно измельчали, отделяли фракцию 0,5—1 мм, отмывали от пыли дистиллированной водой и сушили до постоянной массы при $T = 110^\circ\text{C}$. Подготовленные таким образом образцы импрегнировали водным раствором гексаметилентетрамина заданной концентрации. Объем пропитывающего раствора должен примерно в 1,5 раза превышать суммарный объем пор носителя. Получали влажные рыхлые образцы, которые сушили при 110°C до постоянной массы. Для обеспечения необходимого влагосодержания хемосорбент увлажняли при комнатной температуре дистиллированной водой. Содержание реагентов рассчитывали на массу образца.

Тестирование образцов осуществляли в проточной по газу термостатированной при 20°C установке, в реакторе с неподвижным слоем сорбента. Размеры реактора, в котором размещался хемосорбент, дисперсность образцов и линейная скорость газовой смеси (ГВС), содержащей диоксид серы, соответствуют режиму идеального вытеснения и протеканию реакции в кинетической области. Для определения концентрации диоксида серы в ГВС был использован ацидометрический метод [14].

Исследования влияния концентрации водного раствора ГМТА ($C_{\text{ГМТА}}$), который применялся для импрегнирования природного базальтового туфа, на динамику сорбции SO_2 показало, что увеличение $C_{\text{ГМТА}}$ приводит к росту времени защитного действия слоя хемосорбента. Однако, при $C_{\text{ГМТА}} > 10\%$ масс. время защитного действия остается практически постоянным. Для условий экспериментов, которые соответствовали рис. 1, для $C_{\text{ГМТА}} = 10\%$ масс. и $C_{\text{ГМТА}} = 20\%$ масс., оно составляет около 60 мин. Время выравнивания конечной концентрации SO_2 ($C_{\text{SO}_2}^{\text{к}}$) с $C_{\text{SO}_2}^{\text{н}}$ увеличивается со 120 мин. до 200—210 мин. В этой связи возрастает поглотительная емкость хемосорбента (q) на 21%. При использовании раствора с $C_{\text{ГМТА}} = 20\%$ масс. — $q = 7,9$ мг/г.

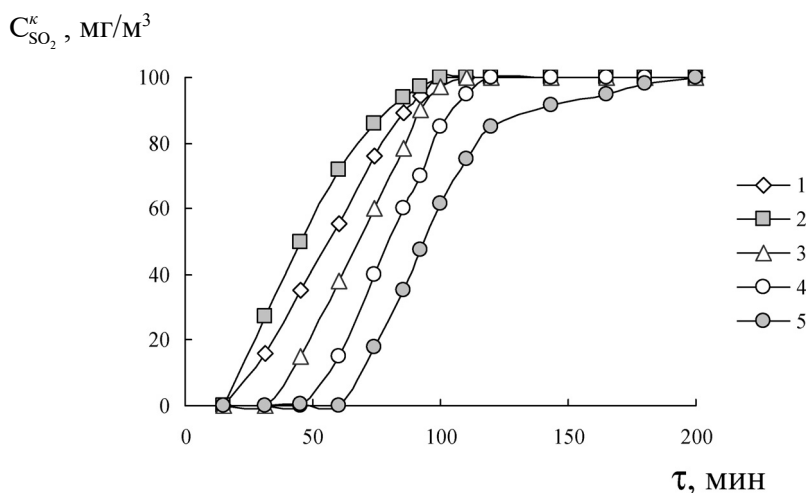


Рис. 1. Изменение $C_{\text{SO}_2}^{\text{к}}$ во времени при разной концентрации раствора ГМТА, который использовался для импрегнирования природного базальтового туфа (П-БТ), при влагосодержании хемосорбента 10% масс.

$C_{\text{ГМТА}}$, % масс.: 1—0; 2—1; 3—5; 4—10; 5—20;

$C_{\text{SO}_2}^{\text{н}} = 100$ мг/м³; $T = 20$ °C;

$d_3 = 0,75$ мм; $m_c = 10$ г; влажность ГВС $\varphi = 76$ %.

Для определения влияния влагосодержания хемосорбента на динамику сорбции SO_2 был проведен ряд экспериментов, где влагосодержание варьировали в пределах от 5 до 20 % масс., $C_{\text{ГМТА}}$ от 1 до 20 % масс. Каждый эксперимент проводился во времени вплоть до выравнивания выходной концентрации SO_2 с начальной. Некоторые полученные результаты приведены в табл. 1.

Таблица 1

Влияние концентрации ГМТА в растворе для импрегнирования природного базальтового туфа и влагосодержания хемосорбента на время защитного действия слоя ($\tau_{\text{ПДК}}$) и поглонительную ёмкость (q)

$C_{\text{ГМТА}}$ (% масс.)	$\tau_{\text{ПДК}}$, мин.	q , мг/г
Влагосодержание $W=5$ % масс.		
1	40	1,1
5	50	5,6
10	70	6,5
Влагосодержание $W=10$ % масс.		
1	15	2,1
2,5	30	2,6
5	30	3,2
7,5	60	6,2
10	60	6,2
15	80	7,9
20	80	7,9
Влагосодержание $W=12,5$ % масс.		
1	15	1,3
2,5	30	3,06
5	30	3,1
7,5	45	3,4
10	45	4,8
15	45	4,8
20	45	4,8
Влагосодержание $W=15$ % масс.		
1	0	0,9
2,5	0	1,4
5	0	1,7
7,5	0	2,2
10	0	2,6
15	30	3,1
20	45	4,8

Для более наглядной интерпретации зависимости $q = f(C_{\text{ГМТА}}, W)$ построена трёхмерная графическая поверхность, приведенная на рис. 2. Эта зависимость имеет достаточно сложный характер. Из ее анализа установлено, что при $C_{\text{ГМТА}} = 10\text{--}12\text{ \% масс.}$ и влагосодержании $8\text{--}10\text{ \% масс.}$ наблюдается максимальная поглотительная емкость сорбента и время защитного действия сорбента ($\tau_{\text{ПДК}}$) достигает 80 мин. Увеличение влагосодержания выше $10\text{ \% масс.}$ уменьшает $\tau_{\text{ПДК}}$, а при влагосодержании более $15\text{--}20\text{ \% масс.}$ $\tau_{\text{ПДК}} = 0$ (табл. 1). Это объясняется тем, что при высоком влагосодержании блокируются поры базальтового туфа, которые играют значительную роль в процессе хемосорбции.

Для практического использования изученного хемосорбента в средствах индивидуальной защиты органов дыхания человека и малогабаритных установках для очистки воздуха можно рекомендовать для импрегнирования П-БТ раствор ГМТА с $C_{\text{ГМТА}} = 10\text{--}12\text{ \% масс.}$ и влагосодержание сорбента $8\text{--}10\text{ \% масс.}$

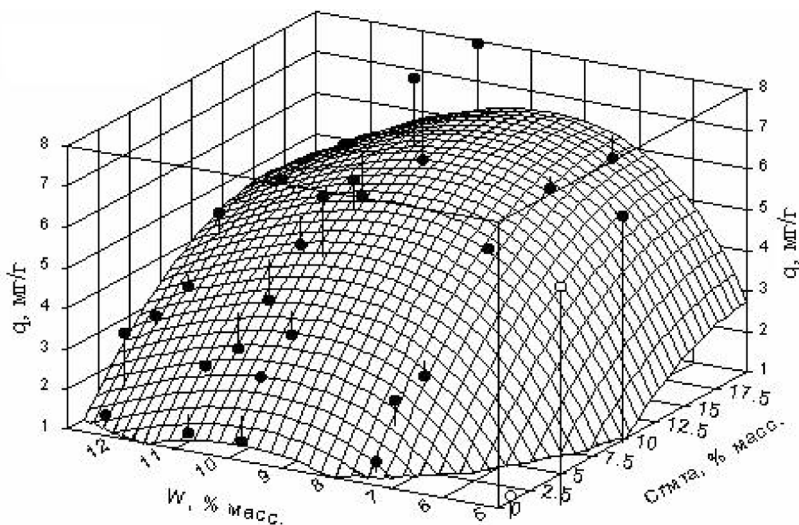


Рис. 2. Зависимость поглотительной емкости хемосорбента от концентрации ГМТА в растворе для импрегнирования природного базальтового туфа и влагосодержания

Литература

1. Кузнецов И. Е., Троицкая Т. М. Защита воздушного бассейна от загрязнения вредными веществами химических предприятий. — М.: Химия, 1979. — 344 с.
2. Смола В. И., Кельцев Н. В. Защита атмосферы от двуокиси серы. — М.: Металлургия, 1976. — С.134—155.
3. Сохраненко Г. П., Гавриленко М. И. Использование результатов исследований трёхкомпонентных систем SO_2 -Am- H_2O для решения задач по очистке воздуха от SO_2 // Вісн.Одеськ. нац. ун-ту. серія «Хімія». — 2003, — Т. 8, вип. 8, Хімія. — С. 169—179.
4. Сохраненко Г. П., Гавриленко М. И. Обобщение результатов исследований взаимодействий в трехкомпонентных системах SO_2 — Am — растворитель // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Серія «Хімія». — 2006. — Т. 11, вип. 4—5. — С. 26—34.
5. Гавриленко М. И., Сохраненко Г. П., Литвиненко Н. В. Взаимодействие в трехкомпонентной системе SO_2 - $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ - H_2O при 5 °С // Изв. ВУЗов. Химия и хим. технол. — 2001. — Т. 44, № 4. — С. 115—116.
6. Сохраненко Г. П., Гавриленко М. И., Мишарина Н. А. Изучение систем SO_2 - $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ - $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, SO_2 - $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ - $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ при температуре 15°C. // Вопросы химии и химической технологии, — 2004, № 1. — С. 43—46.
7. Эннан А. А., Гавриленко М. И., Никитин В. И., Курандо С. В. Исследование абсорбции диоксида серы растворами гексаметилентетрамина, содержащими глицерин в эрлифтном аппарате // Журнал прикладной химии. — 1993. — Т. 66, № 10. — С. 2383—2385.
8. Декларацийний патент на корисн. модель UA (19) 19097 B01 J 10/00. Газорідинний апарат Заявл. 01.08.2005. Опубл. 15.12.2006, бюл. № 12.
9. Природные цеолиты / Г. В. Цицишвили, Т. Г. Андроникашвили, Г. Н. Киров, Л. Д. Филозова. — М.: Химия, 1985. — 396 с.
10. Адсорбционные свойства природных цеолитов по двуокиси серы / Н. Ф. Берман, Н. В. Кельцев, В. И. Смола, И. С. Гузеев, А. С. Михайлов // Природные цеолиты. — Тбилиси: Мецниереба, 1979. — С. 56—62.
11. Динамика адсорбции сернистого ангидрида природным цеолитом / С. А. Ануров, И. А. Белицкий, И. Д. Кравцова, А. В. Кельцев, Н. С. Торочешников // Тр. МХТИ им. Д. И. Менделеева. — 1974. — Вып. 79. — С. 5—7.
12. Адсорбция двуокиси серы природными цеолитами / С. А. Ануров, А. В. Кельцев, В. И. Смола, Н. С. Торочешников // Ж. физ. химии. — 1977. — Т. 51, вып. 6. — С. 1521—1522.
13. S.A Rouf., M. Eic Adsorption of SO_2 from wet mixtures on hydrophobic zeolites // Adsorption. — 1998. — Vol. 4, N 1. — P. 25—33.
14. M Mello., M. Eic. Adsorption of sulfur dioxide from pseudo binary mixtures on hydrophobic zeolites: modeling of the breakthrough curves // Adsorption. — 2002. — Vol. 8, N 2. — P. 279—289.
15. Ракитська Т. Л., Киосе Т. О., Гавриленко М. І., Волкова В. Я., Мішаріна Н. О. Динаміка сорбції діоксиду сірки базальтовим туфом // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Серія «Хімія». — 2006. — Т. 11, вип. 4—5. — С. 5—12.
16. Кельман Ф. Н., Бруцкус Е. Б., Ошерович Р. Х. Методы анализа при контроле производства серной кислоты и фосфорных удобрений. — Изд. 2-е. — М.: Химия, 1965. — 234 с.

М. І. Гавриленко, Т. О. Кіосе, Т. Л. Ракитська, О. М. Постолатій
Одеський національний університет імені І. І. Мечникова,
кафедра неорганічної хімії і хімічної екології,
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082, Україна

**СОРБЦІЯ ДІОКСИДУ СІРКИ БАЗАЛЬТОВИМ ТУФОМ,
ЯКИЙ ІМПРЕГНОВАНО ВОДНИМ РОЗЧИНОМ
ГЕКСАМЕТІЛЕНТЕТРАМІНУ**

Резюме

Вивчено процес сорбції діоксиду сірки базальтовим туфом, який імпрегновано водним розчином гексаметилентетраміну (ГМТА). Визначено вплив у динамічних умовах концентрації ГМТА і вологовмісту хемосорбенту на його поглинальну ємність. Хемосорбент може бути використаний для засобів індивідуального захисту органів дихання і малогабаритних установок для очищення повітря від діоксиду сірки на підприємствах хімічної промисловості, кольоровій металургії і теплових електростанціях.

Ключові слова: діоксид сірки, гексаметилентетрамін, базальтовий туф, хемосорбція.

М. І. Gavrilenko, T. A. Kiose, T. L. Rakytskaya, O. N. Postolatiy
Odessa National University,
Department of Inorganic Chemistry and Chemical Ecology,
Dvoryanskaya St., 2, Odessa, 65082, Ukraine

**SULFUR DIOXIDE SORPTION ON BASALT TUFF IMPREGNATED
WITH HEXAMETHYLENETETRAMINE AQUEOUS SOLUTION**

Summary

The process of sulfur dioxide sorption on basalt tuff impregnated with hexamethylenetetramine (HMTA) aqueous solution has been studied. The influence of both HMTA concentration and chemisorbent specific humidity on the sorption capacity of chemisorbent under dynamic conditions has been determined. The chemisorbent has been found to be suitable for its application in personal respiratory protective gears as well as in small-size apparatuses for air purification from sulfur dioxide at plants of chemical industry, non-ferrous metallurgy, and at thermal power stations.

Key words: sulfur dioxide, hexamethylenetetramine, basalt tuff, chemisorption.

УДК 541.138

А. Д. Андреянов, В. П. Петросян

Одесская национальная академия пищевых технологий,
кафедра химии и безопасности пищевых продуктов
ул. Канатная, 112, Одесса-39, 65039, Украина
e-mail: ralaxmail@rambler.ru

ЭНЕРГИЯ ФЕРМИ Ni, Ti, Nd И ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ТРОЙНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СПЛАВОВ ЭТИХ МЕТАЛЛОВ

Установлена связь электрокаталитической активности сплавов Ni-Ti-Nd при переменном содержании неодима со значениями энергии Ферми их компонентов. Электрокаталитическая активность сплавов оценивалась по величине плотности тока методом суспензионного полуэлемента. Для расчета энергии Ферми различных металлов использовалась модель Зоммерфельда, в которой распределение электронов по скорости описывается статистикой Ферми-Дирака.

Ключевые слова: сплавы Ni-Ti-Nd, электрокаталитическая активность, энергия Ферми.

Целью данной работы было установление связи между электрокаталитическими активностями тройных дисперсных сплавов Ni-Ti-Nd в реакции электровосстановления кислорода и энергиями Ферми металлов, образующих эти сплавы.

Сплавы Ni-Ti-Nd были получены по методике [1]. Введение титана в тройной сплав упрочняет кристаллическую решетку никеля: энергия химической связи титана в его кристаллической решетке больше, чем энергия химической связи никеля в кристаллической решетки никеля [2]. Никель имеет гранецентрированную кубическую (ГЦК) кристаллическую решетку, титан и неодим — гексагональную (ГЕК). Вследствие этого неодим и титан в сплавах с никелем искажают кристаллическую структуру никеля, увеличивают адсорбционную способность поверхности сплавов, что должно благоприятствовать росту их каталитической активности.

Известно, что титан образует твердые растворы на основе никеля в небольших пределах концентраций: до 0,095 мольных процентов [3]. Поэтому в исследуемых сплавах, содержание титана было небольшим (6 масс.%), а содержание неодима варьировали от 5 до 80 масс.%.

Сплавы никель-титан-неодим, используемые в качестве катализаторов электровосстановления кислорода, были исследованы методом суспензионного кислородного полуэлемента [4]. Это позволило выявить влияние содержания неодима на электрокаталитическую активность тройных сплавов и определить его оптимальное содержание, соответствующее максимуму активности изучаемых сплавов.

Исследования проводили в электрохимической ячейке в растворе гидроксида калия с концентрацией 0,1 моль/дм³ при барботаже кислорода.

Объем раствора в ячейке был равен 0,07 дм³, масса катализатора — 1 г. Катализатор перемешивали на магнитной мешалке. Рабочим электродом служила платиновая пластинка площадью 1 см², электродом сравнения — окисно-ртутный электрод в том же растворе. Ток поляризации подавали от источника постоянного тока ЛИПС-1, вольтамперные характеристики снимали при катодной поляризации системы на 0,3В. По величине плотности тока, переносимого суспензией, образованной дисперсным сплавом и раствором гидроксида калия, оценивали электрокаталитическую активность этих сплавов. Сплав, в котором содержание неодима равно 10 %, имеет наибольшую электрокаталитическую активность (табл. 1).

Таблица 1

Зависимость электрокаталитической активности сплавов никель-титан-неодим от содержания неодима

№ сплава	1	2	3	4	5	6
Содержание неодима в сплаве, масс. %	5	10	20	40	60	80
Активность на 1 г сплава, А·10 ⁶	260	405	310	180	115	90

В работе [5] показано, что электроны, находящиеся на поверхности Ферми, определяют большинство свойств металлов.

Как известно [5], энергия Ферми (ε_F) — это энергия, отделяющая занятые электронами энергетические состояния от свободных, при температуре, равной 0 по шкале Кельвина. Электронов, находящихся на поверхности Ферми очень мало: в единице объема их $n_{\text{эф}} \approx n \cdot T/T_{\text{кв}} \ll n$, где n — плотность электронов; $n_{\text{эф}}$ — плотность свободных электронов; T — температура; $T_{\text{кв}}$ — температура, ниже которой существуют вырожденные газы, т.е. в этой области температур они описываются квантовыми законами. Для вырожденных газов, например, фермионов (к ним относятся, в частности электроны) и бозонов (фотоны и др.) $T_{\text{кв}} = 10^5$. Это означает, что в обычных условиях при комнатной температуре электроны подчиняются не классическим, а квантовым законам. Электроны, расположенные на поверхности Ферми, обладают энергией, равной ε_F .

Для расчета ε_F и скорости электронов (v_F) на поверхности Ферми различных металлов использовалась модель Зоммерфельда, в которой распределение электронов по скорости описывается статистикой Ферми-Дирака [6]. Согласно этой модели:

$$\varepsilon_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} = \frac{50,1 \text{ эВ}}{(r_s/a_0)^2},$$

где k_F - волновой вектор Ферми (сфера с радиусом k_F , содержащая заполненные одноэлектронные уровни); $\hbar = \frac{h}{2\pi}$, h - постоянная Планка; r_s — радиус сферы, объем которой равен объему, приходящемуся на один электрон проводимости (мера плотности электронов); m и e — масса и заряд

электрона; $a_o = \hbar^2 / me^2 = 0,529 \cdot 10^{-8}$ см — радиус атома водорода в основном состоянии, который используется в качестве масштаба при измерении атомных расстояний: r_s / a_o .

В соответствии с этой моделью r_s вычисляют по формуле:

$$r_s = \left(\frac{3}{4\pi n} \right)^{1/3},$$

где n — плотность электронов проводимости (число электронов на 1 см³), которая равна: $n = 0,6022 \cdot 10^{24} \frac{Z\rho_m}{A}$, A — относительная атомная масса металла, Z — число электронов на внешнем уровне металла, ρ_m — массовая плотность металла (г/см³).

Скорость электронов на поверхности Ферми определяется формулой:

$$v_F = \frac{p_F}{m} = \frac{\hbar k_F}{m} = \frac{4,20}{r_s / a_o} \cdot 10^8 \text{ см/с}$$

где $p_F = \hbar k_F$ - импульс электронов, находящихся на одноэлектронных уровнях с наиболее высокой энергией, называемый импульсом Ферми.

Результаты расчёта плотности электронов проводимости, радиуса сферы Ферми, энергии Ферми и скорости Ферми для Nd, Ti и Ni представлены в табл. 2.

Таблица 2

Плотности электронов проводимости, радиусы сферы Ферми, энергии Ферми, скорости Ферми электронов в кристаллических решётках Ni, Ti и Nd

Металл	$n \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$	$r_s \cdot 10^8 \text{ см}$	r_s / a_o	$\varepsilon_F, \text{эВ}$	$v_F \cdot 10^8 \text{ см/с}$
Ni	18,28	1,09	2,06	11,74	2,03
Ti	11,33	1,28	2,42	8,53	1,73
Nd	8,78	1,40	2,65	7,13	1,58

Как видно из табл. 2, неодим обладает наименьшими значениями энергии Ферми и скорости Ферми по сравнению с титаном и никелем. Никель и титан отличаются от неодима по ряду физических характеристик: тип кристаллической решетки, параметр кристаллической решетки «а», энергия ионизации, атомный радиус, электроотрицательность, энергия кристаллической решетки, работа выхода электрона (табл. 3).

Такое различие неодима и никеля объясняет, почему при введении неодима в кристалл никеля постепенно меняется его структура, возникают в ней искажения. Этому также способствует присутствие титана в сплаве. Поверхности Ферми неодима и титана отличаются от поверхности Ферми никеля [6].

Таблица 3

Некоторые физические характеристики компонентов сплава Ni-Ti-Nd [7, 8]

Металл	Тип кристаллической решетки	Параметр решетки а, нм	Атомный радиус, нм	Энергия ионизации эВ	Электроотрицательность по Полингу	Энергия решетки кДж/моль	Работа выхода эВ
Ni	ГЦК	0,352	0,124	7,637	1,8	360	4,50
Ti	ГЕК	0,295	0,146	6,82	1,5	469	3,95
Nd	ГЕК	0,366	0,182	5,525	1,1	266	3,20

Поэтому введение неодима и титана в тройную систему благоприятствует увеличению доли более медленных электронов на поверхности Ферми, обладающих более низкой энергией Ферми. Это положительно сказывается на электрокаталитической активности сплавов. Но большое увеличение содержания неодима при этом деформирует структуру тройной системы, как и в случае с титаном. Вследствие этого должен наблюдаться максимум электрокаталитической активности сплавов Ni-Ti-Nd при невысокой концентрации неодима, что хорошо согласуется с экспериментальными данными.

Литература

1. А.с. СССР № 1769655 МКИ Н 01 4/90 Катализатор кислородного электрода топливного элемента / Софронков А. Н., Первый Э. Н., Андреев А. Д. Заявл. 05.07.90. Опубл. 15.06.92.
2. Соколовская Е. М. Общая химия. — М.: Изд-во Моск. ун-та, 1989. — 640 с.
3. Барабаш О. М., Коваль Ю. Н. Структура и свойства металлов и сплавов. Справочник. — К.: Наукова думка, 1986. — 598 с.
4. Легенченко И. А., Первый Э. Н., Семизорова Н. Ф. Исследование ионизации водорода методом суспензионного полуэлемента // Электрохимия. — 1975. — 11, вып.6. — С. 929—933.
5. Каганов М. И. Электроны на поверхности Ферми // Природа. — 1981. — № 8. — С. 20—31.
6. Ашкрофт Н., Мермин Н. Физика твердого тела. — М: Мир, 1979. — Т. 1 — 399 с.
7. Физические величины: Справочник / А. П. Баби́чев, Н. А. Бабушкина, А. М. Братковский и др.; Под ред. И. С. Григорьевой, Е. З. Мейлихова. — М.: Энерго-атомиздат, 1991. — 1232 с.
8. Краткий справочник по химии / И. Т. Гороновский, Ю. П. Назаренко, Е. Ф. Некряч. — К.: Наукова Думка, 1987. — 829 с.

О. Д. Андріянов, В. П. Петросян.

Одеська національна академія харчових технологій,
кафедра хімії та безпеки харчових продуктів
вул. Канатна, 112, г. Одеса, 65039, Україна
e-mail: ralaxmail@rambler.ru

ЕНЕРГІЯ ФЕРМІ Ni, Ti, Nd ТА ЕЛЕКТРОКАТАЛІТИЧНА АКТИВНІСТЬ ПОТРІЙНИХ СПЛАВІВ ЦИХ МЕТАЛІВ

Резюме

Встановлено зв'язок електрокаталітичної активності сплавів Ni-Ti-Nd за змінного вмісту Nd зі значеннями енергії Фермі їхніх компонентів. Електрокаталітична активність сплавів оцінювалася за величиною густини струму за методом суспензійного півелемента. Для розрахунку енергії Фермі різних металів використовувалася модель Зоммерфельда, у якій розподіл електронів за швидкістю описується статистикою Фермі — Діраку.

Ключові слова: сплави Ni-Ti-Nd електрокаталітична активність, енергія Фермі.

A. D. Andreyanov, V. P. Petrosian

Odessa National Academy of Food Technologies,
Faculty of Chemistry and Safety of Foodstuff
Kanatna St., 112, Odessa, 65039, Ukraine
e-mail: ralaxmail@rambler.ru

FERMI ENERGIES OF THE Ni-Ti-Nd END ELECTROCATALYTIC ACTIVITY OF THE TRIPLE ALLOYS OF THESE METALS

Summary

It was established the dependence of the electrocatalytic activity of alloys Ni-Ti-Nd at the variable contents of Nd with values of Fermi energy of their components. Electrocatalytic activity of alloys was estimated by density of the current, determined by the method of suspended half-element. For Fermi energy calculation of various metals Sommerfeld model, in which distribution of electrons by speed is described by Fermi-Dirac statistic was used.

Key words: alloys Ni-Ti-Nd, the electrocatalytic activity, Fermi energy.

УДК 615.074;543.42

С. В. Бельтюкова, А. А. Бычкова

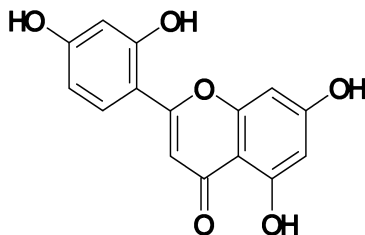
Одесская национальная академия пищевых технологий,
кафедра химии и безопасности пищевых продуктов
ул. Канатная, 112, Одесса, 65039, Украина

СОРБЦИОННО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОРИНА В РАСТИТЕЛЬНОМ СЫРЬЕ

Разработана методика определения мори́на, основанная на использовании собственной твердофазной люминесценции мори́на, усиленной в присутствии скандия (III). Предел обнаружения мори́на на сорбенте составляет $5 \cdot 10^{-8}$ моль/л.

Ключевые слова: морин, скандий, люминесценция, растительное сырье.

Полифенолы занимают ведущее место среди биологически активных веществ. Их биологическое действие связано с Р-витаминной активностью флавоноидов, антимикробной — катехинов, а весь комплекс полифенолов обладает антилучевым, антистрессовым, антиоксидантным действием. Фенольные вещества занимают ведущее место в лечебно-профилактическом питании. Одним из важнейших показателей качества пищевых продуктов является их антиоксидантная активность (АО). Антиоксиданты являются важнейшей частью клеточно-протеиновой системы организма. Они обладают способностью нейтрализовать вредные для организма свободные радикалы, высокореактивные и неустойчивые молекулы, которые вызывают значительные разрушения клеток. Свободные радикалы образуются в процессе жизнедеятельности организма, поэтому возникает необходимость блокирования этих свободнорадикальных процессов, инициаторами которых являются активные формы кислорода. Для регулирования свободнорадикальных процессов в организме применяют биологически активные соединения, проявляющие антиоксидантные свойства. Наиболее распространенными биоантиоксидантами (АО) ряда флавоноидов являются кверцетин, рутин и морин [1—3], которые содержатся во многих лекарственных растениях. Морин — 3,5,7,2',4'-пентагидроксифлаво́н является одним из наиболее распространенных биоантиоксидантов ряда флавоноидов (флавоноловых гликозидов):



Электрохимические методы определения АО, в том числе и флавонолов, основаны на способности их молекул окисляться как в растворе, так и на поверхности электродов из материалов различной природы. Предложено вольтамперометрическое определение флавонолов в фармпрепаратах, основанное на регистрации высоты волны окисления кверцетина на платиновом электроде на фоне 0,1М H_2SO_4 [4], либо на фоне 0,1М HCl [5]. Однако чувствительность определения в этих методах невысока, предел обнаружения составляет $1,6 \cdot 10^{-5} - 7,9 \cdot 10^{-6}$ моль/л. Известны спектрофотометрические методы определения суммы полифенольных соединений, основанные на реакции окисления-восстановления — метод Фолина-Дениса [6]. Однако этот метод имеет существенный недостаток, связанный с выпадением осадка, что приводит к получению заниженных результатов. Спектрофотометрическая методика [7] позволяет проводить качественный анализ растительного сырья по спектрам поглощения, количественное содержание флавоноидов рассчитывают в пересчете на хлорогеновую кислоту. Чаще всего флавоноиды в растительном сырье определяют методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) [8, 9], с помощью обращено-фазовой ВЭЖХ [10]. В последние годы для идентификации фенолов, содержащихся в пищевых продуктах и напитках, используют ВЭЖХ с масс-спектрометрическим детектированием или сочетание диодно-матричного [11] и масс-спектрометрического детектирования с различными источниками ионизации. Эти методы дают возможность одновременного обнаружения флавоноидов в лекарственных растениях, характеризуются низкими пределами обнаружения $(5-6) \cdot 10^{-8}$ моль/л. Однако они требуют наличия достаточно дорогостоящей и сложной аппаратуры.

Ввиду большого интереса к флавоноидам, как важным природным антиоксидантам, обладающим биологической активностью, разработка простых экспрессных и воспроизводимых методик определения АО в растительном сырье представляет собой актуальную задачу. Весьма перспективными являются тест-методы, которые позволяют дать предварительную полуколичественную или количественную оценку присутствия химического компонента в образце, а также провести предварительный скрининг, отбраковку и установление фальсификации образцов. Особенно это важно в процессе контроля качества пищевых продуктов, растительного сырья и фармацевтических препаратов. Нами разработана простая методика тест-определения морины, основанная на регистрации собственной люминесценции этого препарата, усиленной в присутствии ионов скандия (III).

Аппаратура и материалы

Спектры люминесценции морины и его комплекса со скандием (III) регистрировали с помощью спектрометра СДЛ-1 (люминесценцию возбуждали светом ртутно-кварцевой лампы СВД-120 А со светофильтром УФС-2, выделяющим излучение с $\lambda_{\text{макс}} = 365$ нм). Спектры поглощения регистрировали с помощью спектрофотометра UV-VIS Specord M40, pH растворов измеряли с помощью иономера универсального ЭВ-74.

Раствор морины ($1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л) готовили по точной навеске препарата в этаноле. Буферный раствор гексаметилентетрамина 4%-ного готовили растворением навески препарата в дистиллированной воде с последующим разбавлением этанолом до необходимого значения $\text{pH}=4,5$.

Экспериментальная часть

Этанольный раствор морины при облучении УФ-светом ртутной лампы проявляет люминесцентные свойства, но интенсивность его люминесценции (I люм.) невелика. Известно, что I люм. лиганда в некоторых случаях может возрастать при комплексообразовании с ионами металлов, не имеющих собственного поглощения в видимой области спектра. В связи с этим нами было изучено влияние ионов Y (III), La (III), Sc (III), Al (III) на I люм. морины. При этом было обнаружено, что наиболее высокой интенсивностью люминесценции обладают комплексы с Y (III) и Sc (III).

Спектр поглощения этанольного раствора морины характеризуется полосой в УФ-области спектра с $\lambda_{\text{макс.}} = 367$ нм с молярным коэффициентом поглощения $\varepsilon = 14200$ л/см·моль, что свидетельствует об интенсивном поглощении этим лигандом УФ-излучения. При комплексообразовании с ионами Y (III) и Sc (III) полоса поглощения морины сдвигается в видимую область ($\lambda_{\text{макс.}} = 443$ нм). Сдвиг максимума составляет 76 нм (рис.1). Максимумы спектров поглощения комплекса морины с Y (III) и Sc (III) совпадают. Батохромное смещение максимума спектра поглощения морины может служить подтверждением комплексообразования с Y (III) и Sc (III). Спектр люминесценции комплекса морины с Y (III) сдвинут по сравнению со спектром поглощения на 87 нм в сторону длинных волн, и имеет максимум при $\lambda_{\text{изл.}} = 530$ нм, а со Sc (III) — на 79 нм в сторону длинных волн и имеет максимум при $\lambda_{\text{изл.}} = 522$ нм (рис. 2).

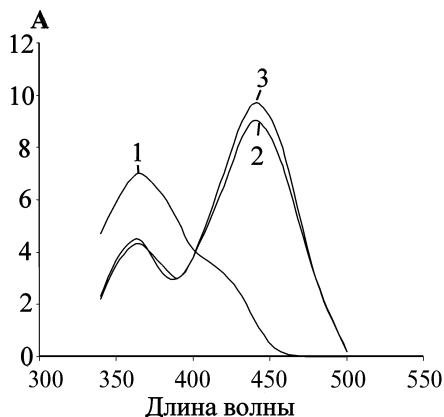


Рис. 1. Спектры поглощения морины (1), комплекса морины с иттрием (III) (2), со скандием (III) (3)

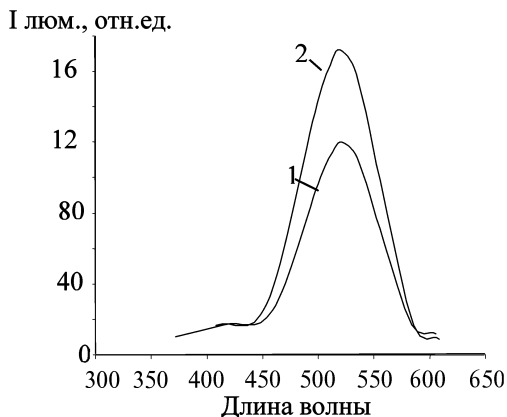


Рис. 2. Спектры люминесценции комплекса морины со скандием (III) в растворе (1) и на Sephadex G-75 (2)

Интенсивность люминесценции комплекса сохраняется на сорбентах. Исследована сорбция комплекса на различных сорбентах: пенополиуретане, цеолитах (CaA, NaA), фосфате алюминия, силикагеле, Sephadex G-50, G-75, G-150. Установлено, что максимальная интенсивность люминесценции комплекса наблюдается на Sephadex G-75 и G-150, иммобилизованных ионами скандия (III). Для дальнейших исследований был выбран Sephadex G-75, иммобилизованный ионами Sc (III), поскольку комплекс с морином проявляет наибольшую интенсивную люминесценцию на выбранном сорбенте (рис. 3). Интенсивность люминесценции комплекса морины с Y (III) увеличивается в 4,4 раза, со Sc (III) — в 8,3 раза. Иммобилизацию проводили путем обработки соответствующей навески сорбента водным раствором хлорида скандия (III) ($1 \cdot 10^{-2}$ моль/л) до гелеобразного состояния. В гелеобразный сорбент вводили морин, уротропин. Время сорбции морины составляет 10—15 минут. Максимальная I люм. наблюдается при модификации ионами скандия (III) с последующей обработкой сорбента. В этих условиях сорбат комплекса рутина со Sc (III) имеет слабую люминесценцию, а комплекса кверцетина со Sc (III) практически не люминесцирует. Это дает возможность определять морин в присутствии кверцетина и рутина.

I люм., отн.ед.

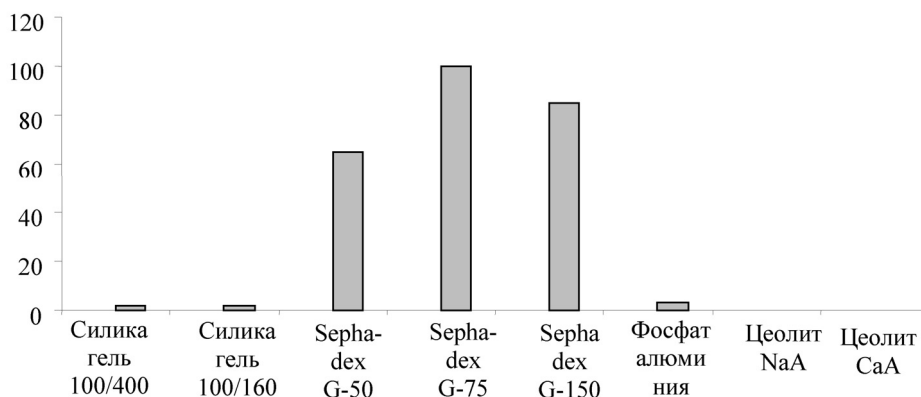


Рис. 3. Интенсивность люминесценции морины на различных сорбентах, модифицированных ионами скандия (III)

Интенсивность люминесценции морины на сорбенте зависит от pH раствора, из которого проводится сорбция. Наибольшая I люм. наблюдается при pH=4,1. В качестве буфера использовали раствор уротропина 0,4% -ный.

Интенсивность люминесценции сорбата зависит от температуры (рис. 4а) и времени высушивания (рис. 4б). Как видно из рисунка максимальная интенсивность люминесценции наблюдается при высушивании сорбата при 100°C в течение 60 минут.

Изучение зависимости интенсивности люминесценции морины от количества скандия (III) на Sephadex G-75 показало, что интенсивность люминесценции максимальна при концентрации Sc (III) 0,01 моль/л. Для

дальнейших исследований нами выбрана концентрация скандия (III) — $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Линейная область зависимости интенсивности люминесценции комплекса от концентрации морины наблюдается в диапазоне концентраций $(0,005—0,04) \cdot 10^{-3}$ моль/л. Предел обнаружения морины составляет $5 \cdot 10^{-8}$ моль/л. Снизить предел обнаружения можно, используя в качестве усиливающего реагента бычий сывороточный альбумин, в присутствии которого I люм. комплекса возрастает в 2 раза.

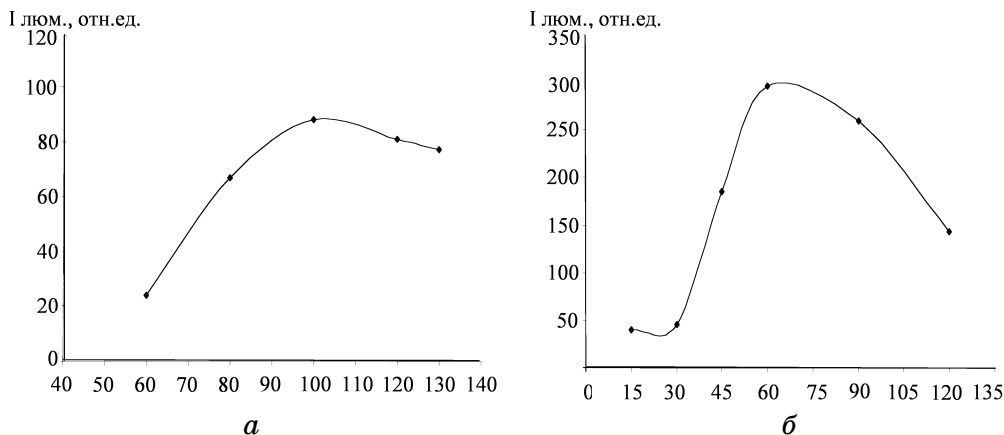


Рис. 4. Интенсивность люминесценции сорбата при различной температуре (а) и длительности высушивания (б)

На основании полученных результатов разработана методика тест-определения морины в растительном сырье: листьях шелковицы, плодах винограда «Изабелла», цветах липы, чабреце, листьев зверобоя. Определение проводили по методу добавок.

Методика определения

Навеску 1 г измельченного на мельнице растительного сырья переносят в колбу, добавляют 50 мл 50 % этанола (этанол—вода 1:1) и перемешивают на магнитной мешалке в течение 60 минут при 70°C. Полученный экстракт отфильтровывают на фильтре «синяя лента» в мерную колбу, доводят объем экстракта до 50 мл 50%-ным этанолом. Если интенсивность люминесценции полученного экстракта велика, то раствор необходимо разбавить так, чтобы не наблюдалось гашения люминесценции.

В три пробирки помещают по 100 мг сорбента, модифицированного ионами скандия (III), и добавляют по 1мл экстракта растительного сырья, в две из них добавляют по 0,25 мл стандартного раствора морины с содержанием $1,4 \cdot 10^{-5}$ г/мл. Затем добавляют в каждую по 0,1 мл уротропина 0,4%-ного, по 0,1 мл бычьего сывороточного альбумина 1 мг/мл и перемешивают в течение 5 минут.

Осадок отфильтровывают и высушивают в течение 60 минут при 100 °C, растирают в ступке до порошкообразного состояния и регистрируют интен-

сивность люминесценции комплекса, иммобилизованного на сорбенте, при $\lambda_{\text{изл.}}=522$ нм, при возбуждении люминесценции светом ртутной лампы со светофильтром УФС-2 ($\lambda_{\text{возб.}}=365$ нм).

Аналогично готовят пробы со второй добавкой по содержанию в два раза превышающей первую.

Содержание морина в пробе рассчитывают по методу добавок по формуле:

$$C_x = C_{\text{доб.}} \cdot I_x / I_{x+\text{доб.}} - I_x,$$

где C_x — содержание морина в пробе,

$C_{\text{доб.}}$ — концентрация добавки,

I_x — интенсивность люминесценции пробы без добавки,

$I_{x+\text{доб.}}$ — интенсивность люминесценции пробы с добавкой.

Результаты определения рутина проверены методом «введено-найденно» и показана правильность разработанной методики.

Результаты определения морина в экстрактах растительного сырья приведены в табл.1. Как видно из таблицы наибольшее содержание морина обнаружено в экстракте зверобоя.

Таблица 1

Результаты определения морина в растительном сырье

Растительное сырье	Найдено мг/г сухого продукта	Sr
Зверобой	21	0,030
Чабрец	15	0,041
Цветы липы	3,2	0,049
Листья шелковицы	0,147	0,059
Виноград розовый «Изабелла»	0,014	0,065

Предложенная методика определения содержания морина может применяться для оценки качества настоек и экстрактов лекарственных растений, т. е. для осуществления быстрого скрининга антиоксидантной активности флавоноидсодержащих лекарственных растений, используемых в пищевой и фармацевтической промышленности в качестве биологически активных добавок.

Литература

1. Кочетова М. В., Семенистая Е. Н., Ларионов О. Г., Ревина А. А. Определение биологически активных фенолов и полифенолов в различных объектах методами хроматографии // Успехи химии. — 2007. — Т. 76, № 1. — С. 89—100.
2. Бурлакова Е. Б. Биоантиоксиданты // Рос. хим. журн. — 2007. — Т. LI, № 1. — С. 3—12.
3. Будников Г. К., Зиятдинова Г. К. Антиоксиданты как объекты биоаналитической химии // Журн. аналит. химии. — 2005. — Т. 60, № 7. — С. 678—691.
4. Зиятдинова Г. К., Будников Г. К. Определение флавонолов в фармпрепаратах методом вольтамперометрии // Химико-фарм. журн. — 2005. — Т. 39, № 10. — С. 54—56.

5. Слепченко Т. Б., Анисимова Л. С., Слепченко В. Ф., Михеева Е. В., Пикула Н. П. Контроль качества биологически активных добавок методами вольтамперометрии. Определение витаминов В1, В2, С, Е и кверцетина // Химико-фарм. журн. — 2005. — Т. 39, № 3. — С. 54—56.
6. Мечикова Г. Я., Степанова Т. А., Загузова Е. В. Количественное определение суммы фенольных соединений в листьях земляники // Химико-фарм. журн. — 2007. — Т. 41, № 2. — С. 38—41
7. Жукова О. Л., Абрамов А. А., Даргаева Т. Д., Маркарян А. А. Изучение фенольного состава подземных органов сабельника болотного // Вестн. Моск. Ун-та. — 2006. — Т. 47, № 5. — С. 342—345.
8. Рубенчиков Р. А., Гончаров Н. Ф. Изучение состава фенольных соединений фиалки полевой методом ВЭЖХ // Химико-фарм. журн. — 2005. — Т. 39, № 3. — С. 31—32.
9. Wang L. — H., Li W. — H. General method for determination flavonoids in medical plants and raw cosmetic using HPLS with a photodiode array detector // Химико-фарм. журн. — 2007. — Т. 41, № 4. — С. 46—51.
10. Алексеева М. А., Эллер К. И., Арзамасцев А. П. Определение полифенольных компонентов хмеля с помощью обращенно-фазовой ВЭЖХ // Химико-фарм. журн. — 2004. — Т. 38, № 12. — С. 39—41.
11. Бенефис Р., Радущене И., Якитас В., Янулис В., Пуоджюнене Г., Милаштюс А. Количественное определение фенольных соединений в лекарственном сырье тысячелистника обыкновенного методом ВЭЖХ // Химико-фарм. журн. — 2008. — Т. 42, № 3. — С. 51—55.

С. В. Бельтюкова, Г. О. Бичкова

Одеська національна академія харчових технологій,
кафедра хімії та безпеки харчових продуктів
вул. Канатна, 112, Одеса, 65039, Україна

СОРБЦІЙНО-ЛЮМІНЕСЦЕНТНЕ ВИЗНАЧЕННЯ МОРИНУ У РОСЛИННИЙ СИРОВИНІ

Резюме

Розроблена методика визначення морину, яка заснована на використанні власної твердофазної люмінесценції морину, посиленої в присутності скандію (III). Межа визначення морину на сорбенті становить $5 \cdot 10^{-8}$ моль/л.

Ключові слова: морин, скандій (III), люмінесценція, рослинна сировина.

S. V. Beltyukova, A. A. Bytchkova

Odessa National Academy of Food Technologies
Faculty of Chemistry and Safety of Foodstuff
Kanatna, 112, Odessa, 65039

SORPTION-LUMINESCENT DETERMINATION OF MORIN IN VEGETATIVE RAW MATERIALS

Summary

A spectrofluorimetric method for determination of morin was developed. The method is based on the luminescence of morin enhanced by scandium (III). The detection limit is $5 \cdot 10^{-8}$ M morin.

Key words: morin, scandium (III), luminescent, vegetative raw materials.

Б. Н. Галкин, З. И. Жилина

Одесский национальный университет им. И. И. Мечникова,
Проблемная научно-исследовательская лаборатория лекарственных
препаратов (ПНИЛ-5)
Украина, 65082, Одесса, ул. Дворянская, 2
E-mail: b_galkin@ukr.net

**ПРОБЛЕМНАЯ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКАЯ ЛАБОРАТОРИЯ
СИНТЕЗА ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ (ПНИЛ-5). ИСТОРИЯ,
РАЗВИТИЕ, ПЕРСПЕКТИВЫ**

Создание проблемной научно-исследовательской лаборатории синтеза лекарственных препаратов было связано, прежде всего, с развитием кафедры органической химии Одесского национального университета, становлением школы академика АН Украины А. В. Богатского. Его большая научная и организационная работа завершилась созданием в октябре 1971 года Проблемной лаборатории синтеза лекарственных препаратов (ПНИЛ-5). Основной научной тематикой лаборатории явилась разработка направленного синтеза новых лекарственных препаратов: разнообразных производных 1,4-бенздиазепинов, хиназолинов, пиримидинов, бенздиазоцинов, азотистых макрогетероциклов, полиядерных гетероциклических систем, олигопептидов. В 1973 году в лаборатории работало 27 человек. В этом же году в структуре лаборатории была организована биологическая группа для решения вопросов связанных с изучением биологической активности синтезируемых 1,4- бенздиазепинов и их производных, а также исследования метаболизма и фармакокинетики этих соединений. Для руководства этой группой был приглашен к. б. н. Н. Я. Головенко. В состав группы вошли: Е. А. Станкевич, Т. Л. Карасева, В. Г. Зиньковский, Г. Ю. Коломийченко.

В 1975 году в лаборатории работало 50 человек, 38 сотрудников по государственной тематике и 12 человек по хозяйственной тематике. В этом же году в лаборатории были организованы 6 секторов:

- 1) Сектор циклопептидов, зав. сектором к. х. н. О. П. Руденко, сотрудники: Н.И. Лисицина, Н.А. Свирипа, О.П. Оболонская.
- 2) Сектор актопротекторов, зав. сектором к. х. н. С. Г. Соболева, сотрудники: И. Ф. Герасименко, Л. Г. Кравчук, Л. Н. Лямцева, Ж. Г. Шестопадова, Л. И. Гонtareва, А. Ф. Галатин, Л. И. Елфимова.
- 3) Сектор синтеза транквилизаторов, зав. сектором к. х. н. З. И. Жилина, сотрудники: Р. Ю. Иванова, Н. И. Данилина, С. П. Богина, А. И. Бенько, С. П. Рапуто, позднее С. В. Водзинский, Г. В. Федорова, Ж. В. Грушевая, М. В. Анчарова, В. И. Мельник, Ю. В. Ишков, М. В. Бабчинская.
- 4) Сектор биохимии, зав. сектором к. б. н. Н. Я. Головенко, сотрудники: Е. А. Станкевич, Т. Л. Карасева, В. Г. Зиньковский, Г. Ю. Коломийченко,

- Э. Г. Гурман, Ю. В. Метешкин, И. И. Котляр, З. Б. Ногинская, Т. О. Филипова, О. В. Жук, О. В. Севостьянов, Б. Н. Галкин.
- 5) Сектор физико-химических исследований, зав. сектором к. х. н. И. С. Старовойт, сотрудники: С. В. Фельдман, А. Е. Абрамович, Р. М. Захарова, В. А. Карпинчик, Н. К. Бондарева, Т. Н. Дмитриева, С. П. Живицкая, В. Н. Ганевич.
- 6) Хоздоговорной сектор. Сектор синтеза азотистых гетероциклов с заданными свойствами, зав. сектором к. х. н. Л. Н. Вострова, сотрудники: Л. Е. Высоцкая, М. В. Гренадерова, С. А. Гернега, Т. Н. Коротенко, Л. М. Арлинская, Н. И. Зайченко, Т. И. Доброва, Э. В. Онищенко, позднее Л. Г. Кладько.

Необходимость создания секторов была связана прежде всего с новыми задачами, которые были поставлены перед коллективом научным руководителем академиком АН УССР А. В. Богатским, а позднее академиком НАН Украины С. А. Андронати.

На базе лаборатории и кафедры органической химии была организована подготовка специалистов по специальностям «Биохимия» и «Химия природных и синтетических биологически активных веществ». Свои курсовые и дипломные работы выполняли студенты химического и биологического факультетов университета.

Среди сотрудников лаборатории были как химики, так и биологи, биофизики и биохимики. Такое единство позволило работать на стыке наук и явилось залогом успеха в создании первого отечественного транквилизатора — феназепама (совместно с Физико-химическим институтом АН УССР и Институтом фармакологии АМН СССР г. Москва). За работы в этой области А. В. Богатскому с сотрудниками была присуждена Государственная премия СССР (1980). За заслуги в области синтеза лекарственных препаратов к. х. н. О. П. Руденко был награжден Бронзовой медалью ВДНХ СССР, к. х. н. З. И. Жилина удостоена высокой награды — Ордена Знак почета. Теоретические основы исследования 1,4-бенздиазепинов, их гомологов и аналогов были отражены в докторской диссертации С. А. Андронати.

Важным результатом дальнейших исследований было создание отечественного анксиолитического лекарственного препарата — гидазепама, который не обладал снотворным эффектом, был малотоксичным и практически не обладал побочными эффектами, которые характеризуют этот класс веществ. Кроме того, гидазепам был так называемым пролекарством, так как фармакологически активной субстанцией являлся его метаболит. Теоретические исследования по синтезу, метаболизму и фармакокинетике гидазепама были отражены в кандидатской диссертации Е. А. Станкевич и докторской диссертации В. Г. Зиньковского.

С 1978 года стали активно изучаться краун-эфиры и синтетические порфирины. Как показали исследования, среди этого класса макроциклических комплексонов было очень много соединений, обладающих физиологической активностью. Данные соединения способны изменять активность ферментов, регулирующих уровень активности гема в организме. Среди исследуемых комплексов синтетических порфиринов с Sn^{4+} и Ge^{4+} найдены

вещества, которые блокировали активность гемоксигеназы, а также снижали тяжесть поражения печени у экспериментальных животных при действии тетрахлорметана. По мере накопления теоретических и экспериментальных материалов по данному вопросу было защищено 6 кандидатских диссертаций: к. х. н. С. В. Водзинский, к. х. н. Ю. В. Ишков, к. х. н. В. И. Мельник, к. б. н. И. Э. Бритва, к. б. н. О. В. Ершова, к. б. н. Л. С. Василенко и две докторские диссертации: д. х. н. З. И. Жилина и д. б. н. Т. О. Филиппова.

С 1988 года развиваются исследования, связанные с поиском соединений, которые должны защищать организм человека от вредных воздействий окружающей среды (Б. Н. Галкин). По результатам этих исследований были отобраны 5 перспективных соединений для профилактики токсического воздействия на человека угарного газа и диоксида азота. По материалам этих исследований защищены две кандидатские диссертации: (В. Е. Осетров, И. Е. Барина), а также докторская диссертация (Б. Н. Галкин).

Основная научная деятельность лаборатории в настоящее время:

- 1) Поиск новых эффективных анксиолитиков среди производных пиперазинилалкилфталимидов и нафталимидов, их синтез, изучение структуры, свойств, связи структуры с биологической активностью, сродством к серотониновым и дофаминовым рецепторам (к. х. н. С. Г. Соболева).
- 2) Изучение влияния заместителей в мезо- и β -пирольных положениях на физико-химические и биологические свойства металлокомплексов порфиринов (к. х. н. Ю. В. Ишков).
- 3) Изучение механизмов защиты внутренней среды организма от действия вредных факторов окружающей среды (д. б. н. Б. Н. Галкин).
- 4) Изучение иммунофармакологических свойств новых металлокомплексов природных и синтетических порфиринов. Комплексное изучение механизма действия порфиринов на клетки (фотосенсибилизирующие, антимикробные и гепатопротекторные свойства) (д. б. н. Т. О. Филиппова, д. б. н. Б. Н. Галкин).
- 5) Изучение антимикробных свойств новых гетерилсульфамидов (д. б. н. Б. Н. Галкин, д. б. н. Т. О. Филиппова).
- 6) Хоздоговорная работа — синтез, изучение строения и химических превращений, азотистых мезогетероциклов (к. х. н. Л. И. Вострова).

В настоящее время в связи сокращением объема финансирования количество сотрудников уменьшилось до 15 человек, среди них 13 человек по бюджету и 2 человека по хоздоговорной тематике. Кроме штатных сотрудников исследования проводят студенты и аспиранты химического и биологического факультетов.

Ряд специалистов привлечен к учебному процессу и проводит занятия на химическом и биологическом факультетах ОНУ им. Мечникова (ведущий научный сотрудник С. Г. Соболева, зав. лаб. Б. Н. Галкин,).

ПНИЛ-5 по праву можно назвать кузницей кадров. За время ее существования было защищено 20 кандидатских и 8 докторских диссертаций.

Сотрудниками проблемной лаборатории опубликовано более 600 научных работ в отечественных и зарубежных журналах сделано около 400 докладов на научных конференциях, съездах, симпозиумах, написано 9 монографий, получено 30 авторских свидетельств и патентов Украины и России.

Многие научные сотрудники сейчас работают в других институтах и подразделениях университета: академик НАН Украины С. А. Андронати — директор Физико-химического института им. А. В. Богатского НАН Украины, академик АМН Украины Н. Я. Головенко — зав. отделом физико-химической фармакологии ФХИ им. А. В. Богатского, д. б. н., профессор Т. Л. Карасева — вед. н. с. ФХИ и профессор кафедры фармацевтической химии ОНУ им. И. И. Мечникова, д. б. н., профессор Т. О. Филиппова — профессор кафедры микробиологии и вирусологии ОНУ им. И. И. Мечникова, д. б. н., профессор О. В. Жук — профессор кафедры микробиологии и вирусологии ОНУ им. И. И. Мечникова, к. б. н. Ю. В. Метешкин работает доцентом на кафедре спортивной медицины и валеологии ОГМУ, к. х. н., Л. Н. Лямцева — доцент ОПУ, к. х. н., А. В. Бенько — доцент ОГМУ, к. х. н. Р. Ю. Иванова и к. х. н. Г. Н. Гордийчук — доценты Академии пищевых технологий, к. б. н. В. Е. Осетров работает на Тайване в Институте биологических исследований Китайской Академии наук (Лаборатория молекулярной биологии), к. х. н. В. Л. Малиновский работает в университет города Фрибурга (Швейцария), д. б. н., профессор В. Г. Зиньковский — профессор Опольского Университета, Польша.

УДК 621.352

**М. В. Умінський, І. П. Колесникова, Ф. В. Макордей,
А. В. Колесников, Н. М. Щадних**

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова
Проблемна науково-дослідна лабораторія паливних елементів
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082, Україна

ДОСЛІДЖЕННЯ КИСНЕВИХ СПОЛУК ЗАЛІЗА З ВИСОКОЮ ВАЛЕНТНІСТЮ В ХІМІЧНИХ ДЖЕРЕЛАХ СТРУМУ

Синтезовані ферати лужно-земельних металів Ва та Mg, в яких Fe має високу валентність – 4 та 6. Досліджені їх фізико-хімічні властивості та визначена їх електрохімічна активність у реакції електровідновлення кисню. Електрохімічні випробування проводили у виготовлених розбірних та герметичних джерелах струму гудзикової конструкції.

Ключові слова: ферати, електровідновлення кисню, електрохімічна активність, елементи.

Проблема створення високоефективних дешевих катодів на основі матеріалів, що не містять дорогоцінних металів є однією з найважливіших при розробці та створенні хімічних джерел струму.

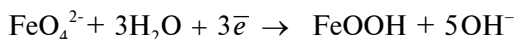
Численні дослідження оксидних матеріалів свідчать про те, що в умовах лужного електроліту та кисневої атмосфери стійкими та активними каталізаторами реакції електровідновлення кисню є складні оксиди [1, 2]. Одним з таких оксидів є сполуки перовскитної будови – ферати лужно-земельних металів. Високо окислені сполуки мають, як правило, гексагональну структуру та являють собою щільну упаковку іонів кисню та лужно-земельного іона, а іони Fe^{+4} займають вільний простір в центрі октаедру, утвореного іонами кисню.

Розробка методів синтезу та вивчення каталізаторів катодних процесів на базі цих сполук заліза вищої валентності є метою даної роботи. Ферати загальної формули MeFeO_4 або MeFeO_3 , в яких залізо має ступінь окислення +6 або +4, можуть бути отримані різними способами [3], але дослідження показали [4], що одержані зразки вміщують Fe^{+4} не більше 90 %. В результаті неповного окислення Fe^{+3} в Fe^{+4} утворюються сполуки нестехіометричного складу з вмістом в кристалічній ґратці кисневих вакансій. Найбільш простим та розповсюдженим способом приготування сполук з Fe^{+4} є термічне окислення суміші двох твердих фаз, у якості котрих можуть бути використані комбінації оксиду, закису, гідроксиду, нітратів заліза з оксидом, закисом чи нітратами лужно-земельного елемента або іншого металу. Ступінь окислення заліза залежить від дисперсності твердих фаз. Важливим фактором для одержання комплексів заліза вищої валентності є природа катіонів. Так, експериментальні данні свідчать, що утворенню таких комплексів сприяє присутність в них катіонів з великим радіусом (Ba, Ca).

Припускається, що сполуки з Fe^{+6} малостабільні, розпад їх проходить за наступним рівнянням:



Сполуки заліза з Fe^{+4} мають більшу стабільність та дуже малу розчинність в лужних розчинах. Відомо [4] використання K_2FeO_4 як катода у цинк-залізних лужних джерелах струму. Катодна ємність цього джерела на 32% більше, ніж у еквівалентному елементі з MnO_2 . Розряд катода проходить за рівнянням:



Такі джерела струму перезаряджаються, а сам продукт розряду є цілком безпечний для навколишнього середовища на відміну від токсичних відходів сполук марганцю.

Використання інших сполук заліза з високою валентністю у лужних джерелах струму також [4] дають більш високі електрохімічні та ємнісні характеристики в порівнянні з відомими джерелами струму марганець-цинкової системи.

Метою даної роботи є синтез та дослідження фізико-хімічних властивостей фератів барію та магнію як каталізаторів електровідновлення кисню.

Ферат барію BaFeO_4 отримували з нітратів барію та заліза, суміш яких висушували та відпалювали при 1000 °С. Фізико-хімічні властивості цієї системи наведені в [5].

Ферат магнію отримували з нітратів відповідних металів. Їх співвідношення відповідало формулам $\text{Mg}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3$, $\text{Mg}_{0,3}\text{Fe}_{0,7}\text{O}_3$, $\text{Mg}_{0,4}\text{Fe}_{0,6}\text{O}_3$, $\text{Mg}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$ та $\text{Mg}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_3$. Суміш нітратів магнію та заліза висушували до повного виділення кристалізаційної води, після чого відпалювали цю суміш в інтервалі температур 400—800 °С. Отримані оксидні сполуки додатково окислювали у 40 % мас. КОН окислювачем $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$.

Фазовий склад та структуру одержаних сполук визначали рентгенографічним методом (табл. 1).

Таблиця 1

**Рентгенографічні дослідження оксидної системи $\text{Mg}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$
Температура відпалювання 800 °С**

№	Катодна маса	Кут дифракції θ°	Параметри ґратки $d\text{Å}^\circ$	Інтенсивність, I_0/I , мм	Фазовий склад
1	$\text{Mg}_{0,4}\text{Fe}_{0,6}\text{O}_3$	15,00	3,758	36	Mg FeO_3
		17,76	3,167	20	—”—
		19,68	2,868	24	—”—
		20,75	2,725	12	Fe_2O_3
		26,16	2,190	2	
		28,00	2,058	8	$\text{Mg Fe}_2\text{O}_3$

Продовження табл. 1

№	Катодна маса	Кут дифракції θ°	Параметри гратки $d\text{Å}^\circ$	Інтенсивність, I_0/I , мм	Фазовий склад
2	$\text{Mg}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$	15,00	3,732	28	Mg FeO_3
		19,80	2,854	24	—
		21,50	2,632	3	
		26,86	2,138	18	MgO
		28,71	2,007	8	
		30,10	1,921	12	Fe_2O_3

Отримані дані свідчать що поряд з простими оксидами Mg та Fe утворюються сполуки перовскитного типу $\text{Mg}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ з постійною кристалічної гратки 3,758 Å. Максимальна кількість перовскитів утворюється при 800°C та співвідношенні металів $\text{Mg}_{0,4}\text{Fe}_{0,6}\text{O}_3$.

Виміряна залежність питомої електропровідності зразків $\text{Mg}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$, отриманих при 800°C, від співвідношення металів (рис.1). Максимальну електропровідність має сполука $\text{Mg}_{0,4}\text{Fe}_{0,6}\text{O}_3$ ($1,2 \cdot 10^{-2}$ См/см). Розрахована енергія активації електропровідності, яка становить 0,2 еВ.

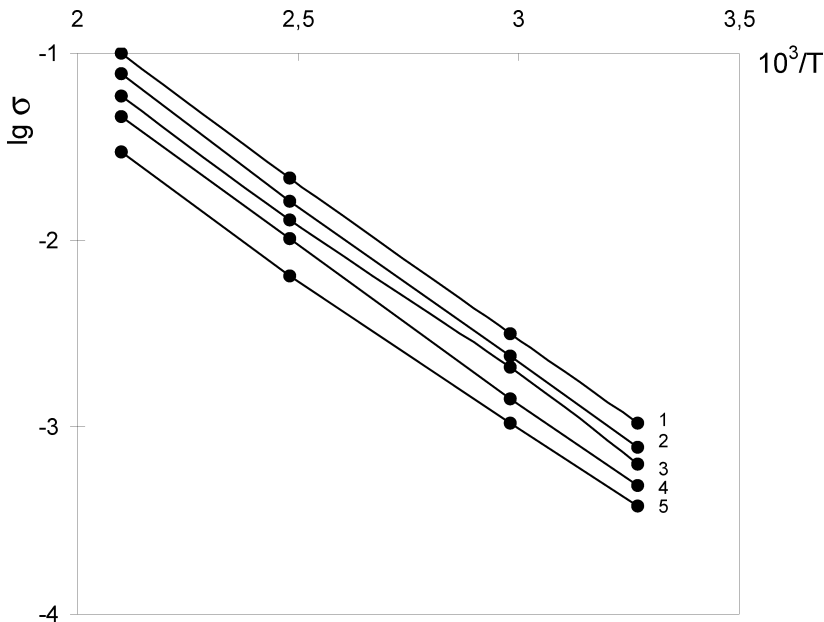
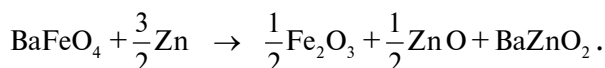


Рис. 1. Залежність питомої електропровідності оксидної системи $\text{Mg}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ в залежності від співвідношення Fe та Mg в системі оксидів

1 – $\text{Mg}_{0,4}\text{Fe}_{0,6}\text{O}_3$, 2 – $\text{Mg}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$, 3 – $\text{Mg}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_3$, 4 – $\text{Mg}_{0,3}\text{Fe}_{0,7}\text{O}_3$,
5 – $\text{Mg}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3$

Синтезовані системи BaFeO_4 та MgFeO_3 досліджувались як катодні матеріали у хімічних джерелах струму.

BaFeO_4 , який порівняно стабільний у вільному стані, може бути спресований або сформований у вигляді катоду. Його електрохімічна ємність складає 313 (мА·год)/г, що менше, ніж у K_2FeO_4 (406 (мА·год)/г). Однак розряд джерела струму з катодом BaFeO_4 проходить при більш високій щільності струму, що свідчить про більшу його електропровідність. Сумарна реакція, що проходить в залізно-цинковому елементі, має вигляд:



Напруга розімкненого кола елемента $\text{Zn}-\text{BaFeO}_4$ становить 1,85 В (проти 1,75 В для $\text{Zn}-\text{K}_2\text{FeO}_4$).

При дослідженні отриманих фератів магнію у якості катодів в парі з Zn -анодом (30 % КОН) визначено, що ЕРС елемента складає 1,7—1,75 В. Ці катоди досліджені також у герметичних елементах з загущеним цинкатним електролітом. Елемент складається із сталюого нікельованого корпусу, в який запресовується катодна маса кількістю 0,5 г, фасонної кришки та ізолюючого кільця. Анод у такому елементі виготовлявся з амальгамованого цинкового порошку. Катодний та анодний простір розділялися електролітною мембраною з целофанової плівки С-100. Герметизацію зібраного дискового залізо-цинкового елемента здійснювали пресуванням корпусу з кришкою.

Електрохімічні дослідження проводили у герметичних елементах дискової конструкції діаметром 11,5 мм та висотою 5 мм.

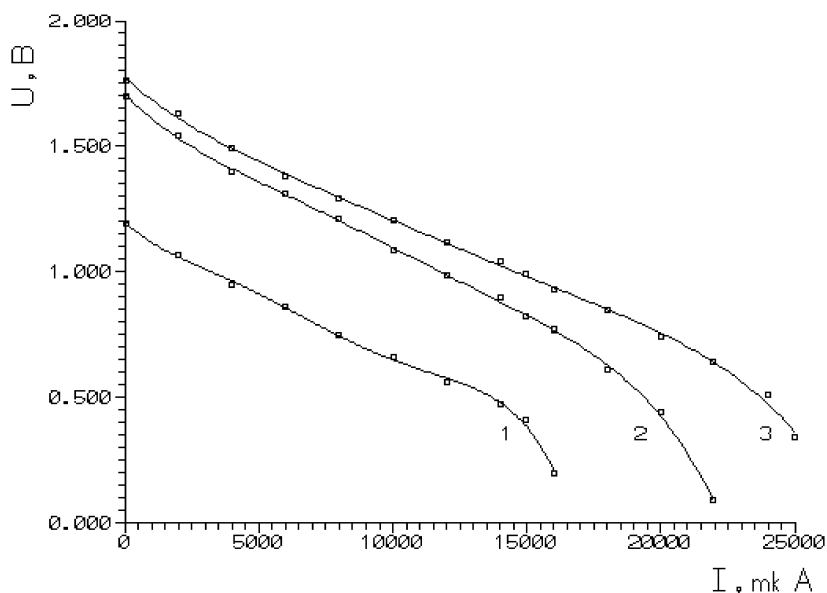


Рис. 2. Розрядні вольт-амперні характеристики лужних джерел струму
1 – $\text{Zn}-\text{MnO}_2$, 2 – $\text{Zn}-\text{MgFeO}_3$, 3 – $\text{Zn}-\text{BaFeO}_4$

На рис. 2 представлені вольт-амперні характеристики макетів лужних джерел струму з цинковими анодами та різними катодними масами. Наведені дані свідчать про те, що лужні залізо-цинкові джерела струму мають значно вищі значення електрорушійної сили (1,75 В) у порівнянні з класичною системою марганець-цинк (1,46 В). Величини розрядних струмів для залізо-цинкових джерел при однакових напругах вищі ніж у марганець-цинкових елементів, що пов'язане з високим потенціалом фератних сполук.

Були виготовлені та досліджені розбірні та герметичні джерела струму з катодами MnO_2 та $\text{Mg}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ з різним співвідношенням металів. Отримані дані наведені у таблиці 2.

Таблиця 2

Ємнісні характеристики лужних джерел струму дискової конструкції з різними катодними масами

Електро-хімічна система	Співвідношення металів Mg/Fe	Температура обробки, T , °C	Струм розряду, мкА	Розрядна ємність, $\text{mA} \times \text{год}$	Катодна маса
Zn- MnO_2	—	—	150	75	електролітична MnO_2
Zn- MnO_2	—	—	250	61	електролітична MnO_2
Zn- MgFeO_3	3/7	800	150	31	MgFeO_3 синтезован
Zn- MgFeO_3	4/6	800	150	51	MgFeO_3 синтезован
Zn- MgFeO_3	5/5	800	150	46	MgFeO_3 синтезован
Zn- MgFeO_3	6/4	800	150	24	MgFeO_3 синтезован
Zn- MgFeO_3	7/3	800	150	12	MgFeO_3 синтезован

Дані ємнісних досліджень свідчать про те, що максимальну електрохімічну ємність мають елементи з катодом MnO_2 . Але елементи з катодами на основі $\text{Mg}_{0,4}\text{Fe}_{0,6}\text{O}_3$ є також достатньо активними, більш дешевими, доступними та екологічно безпечними.

Електрохімічна ємність отриманого матеріалу в значній мірі залежить від кількості необхідної фази – фератів, яка визначається методом їх отримання.

Таким чином, розроблені методи отримання сполук заліза з високою валентністю, виготовлені та досліджені елементи гудзикової конструкції діаметром 11,5 мм з катодами на основі BaFeO_4 та $\text{Mg}_{0,4}\text{Fe}_{0,6}\text{O}_3$, що дозволить замінити MnO_2 на дешеві та екологічно чисті сполуки заліза вищої валентності.

Література

1. Уминский М. В., Вереникина Н. Н., Трунов А. М., Преснов В. А. Электрофизические свойства никель-кобальтовых шпинелей // Электрохимия. 1975. – Т. 7, № 4. – С. 554–557.
2. Уминский М. В., Мако́рдей Ф. В., Ткаченко Н. М., Мако́рдей Р. И. Влияние условий синтеза на электрофизические свойства оксидов кобальта и меди // Укр. хим. журн. — 1996. — Т. 62, № 10. — С. 83–85.
3. Руководство по неорганическому синтезу / Под ред. г. Брауэра. – М.: Мир, 1985. – Т. 5. – С. 1756.
4. Stuart Licht / Супержелезный источник тока // Наука. 1999. – Т. 285. – С. 1039–1042.
5. Уминский М. В., Мако́рдей Ф. В., Трунов А. М., Колесникова И. П. Исследование электрофизических и электрохимических свойств системы оксидов бария и железа // Укр. хим. журн. — 2003. — Т. 69, № 3. — С. 29–31.

**М. В. Уминский, И. П. Колесникова, Ф. В. Мако́рдей,
А. В. Колесников, Н. М. Щадных**

Одесский национальный университет им. И. И. Мечникова,
Проблемная научно-исследовательская лаборатория топливных элементов
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082, Украина

ИССЛЕДОВАНИЕ КИСЛОРОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЖЕЛЕЗА С ВЫСОКОЙ ВАЛЕНТНОСТЬЮ В ХИМИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКАХ ТОКА

Резюме

Синтезированы ферраты щелочно-земельных металлов Ba и Mg, в которых Fe имеет высокую валентность – 4 и 6. Исследованы их физико-химические свойства и определена их электрохимическая активность в реакции электровосстановления кислорода. Электрохимические испытания проводены в изготовленных разборных и герметичных источниках тока пуговичной конструкции.

Ключевые слова: ферраты, электровосстановление кислорода, электрохимическая активность, элементы.

**M. V. Uminsky, I. P. Kolesnikova, F. V. Makordey,
A. V. Kolesnikov, N. M. Schadnuh**

I. I. Mechnikov National University of Odessa,
Research Laboratory of Full cells
Dvoryanskaya Str., 2, Odessa, 65082, Ukraine

STUDY OF THE OXYGEN-IRON HIGH-VALENCE COMPOUNDS IN CHEMICAL CURRENT SOURCES

Summary

Ferates of Mg and Ba with Fe valence 4-6 were synthesized. Physico-chemical properties and electrochemical activity of this aggregation were studied. Electrochemical research were carried out in button hermetic and assembling chemical current sources.

Key words: ferrats, electroreduction of oxygen, electrochemical activity, elements.

УДК 677.494:661.183.1

**Л. М. Солдаткина¹, Л. А. Синькова¹, Е. В. Сагайдак¹,
А. П. Поликарпов², А. А. Шункевич²**

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

²Институт физико-органической химии НАН Беларуси,
лаборатория синтеза и исследования свойств ионообменных волокон
ул. Сурганова, 13, Минск, 220072, Беларусь
e-mail: soldatkina@onu.edu.ua

СОРБЦИОННОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ АНИОННЫХ И КАТИОННЫХ КРАСИТЕЛЕЙ С ПОМОЩЬЮ ВОЛОКНИСТОГО ПОЛИАМФОЛИТА ФИБАН АК-22В

Изучена возможность применения волокнистого полиамфолита ФИБАН АК-22В в качестве сорбента для выделения анионных (кислотный красный, прямой бордо) и катионных (метиленовый голубой, кристаллический фиолетовый) красителей из их водных растворов. Определены оптимальные значения pH раствора и расход полиамфолита. Показано, что с помощью полиамфолита ФИБАН АК-22В можно выделить (до 90—98 %) кислотный красный, метиленовый голубой, кристаллический фиолетовый и (до 56 %) прямой бордо.

Ключевые слова: сорбция, волокнистый полиамфолит, красители.

В последнее время значительное внимание уделяется применению волокнистых ионитов в качестве сорбентов при очистке сточных вод, поскольку они обладают высокими сорбционными и кинетическими свойствами, имеют широкие возможности для инженерного оформления процесса очистки по сравнению с гранульными ионитами [1].

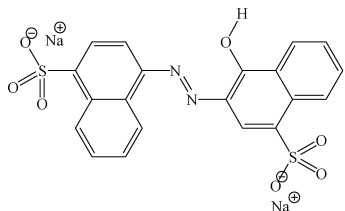
Установлено [1—4], что волокнистые катиониты и аниониты эффективны как сорбенты при выделении из водных растворов ионов тяжелых металлов, ПАВ и красителей. Сведения о применении волокнистых полиамфолитов, содержащих в своем составе одновременно основные и кислотные группы, в практике водоочистки малочисленны [5, 6].

Цель данной работы – исследовать возможность применения волокнистого полиамфолита ФИБАН АК-22В для сорбционного выделения катионных и анионных красителей из их водных растворов.

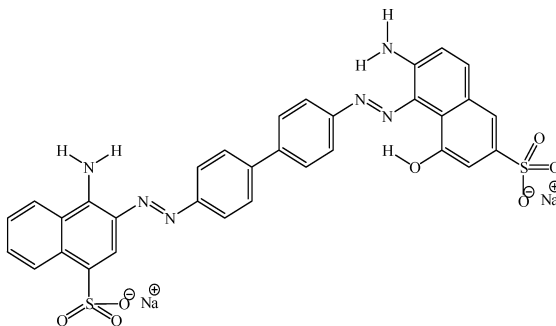
Материалы и методы исследования

В качестве волокнистого полиамфолита выбран ФИБАН АК-22В, содержащий в своем составе слабокислотные и слабоосновные функциональные группы. Полиамфолит разработан и производится в Институте физико-органической химии НАН Беларуси. Данные о его физико-химических свойствах приведены в таблице.

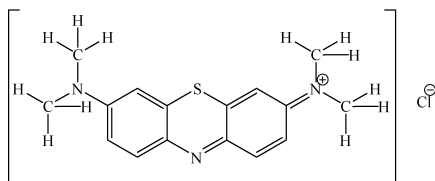
Структурные формулы красителей, использовавшихся в данной работе, приведены ниже.



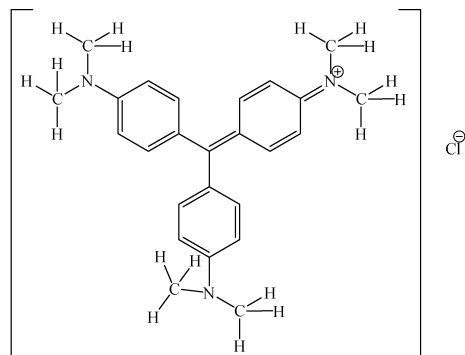
Кислотный красный (КК)



Прямой бордо (ПБ)



Метиленовый голубой (МГ)



Кристаллический фиолетовый (КФ)

Таблица.

Физико-химические свойства волокнистого полиамфолита ФИБАН АК-22В

Полимерная основа (волокно-матрица)	Полиакрилонитрильное волокно
Строение функциональных групп	$\begin{array}{l} \text{—COOH} \quad pK_a=4,8\text{—}5,2 \\ \text{=NH} \\ \text{—NH}_2 \end{array} \quad \left. \vphantom{\begin{array}{l} \text{—COOH} \\ \text{=NH} \\ \text{—NH}_2 \end{array}} \right\} pK_b=9,8\text{—}10,7$
СОЕ, мг-экв/г	1,6 (по —COOH) 2,0 (по =NH и —NH_2)
Рабочий интервал pH	1—12
Рабочий интервал температур, °C	0—80
Стойкость к агрессивным средам	Устойчив к органическим растворителям, растворам HCl , H_2SO_4 , Na_2CO_3
Набухание в водных растворах, г H_2O /г ионита	0,4-0,7 (набухание мало зависит от pH раствора)
Аэродинамическое сопротивление, Па	20 (при толщине слоя 10 мм)

Для приготовления водных растворов применяли красители квалификации ч.д.а. без дополнительной очистки. Исследовали водные растворы красителей с концентрацией $1,4 \cdot 10^{-4}$ М при температуре 298 К.

Изучение процесса сорбции красителей на полиамфолите проводили в статических условиях. В стеклянные колбы емкостью 250 см³ наливали 100 см³ раствора красителя, добавляли полиамфолит. Колбы закрывали притертыми пробками и, периодически перемешивая, оставляли на 100 мин для установления в системе сорбционного равновесия. Исходную и равновесную концентрации красителей определяли спектрофотометрически.

Степень сорбционного выделения красителя рассчитывали по уравнению

$$\alpha = \frac{C_0 - C_p}{C_0} 100\%,$$

где C_0 – начальная концентрация красителя до сорбции; C_p – равновесная концентрация красителя после сорбции.

Значения рН исследуемых растворов красителей измеряли с помощью универсального иономера ЭВ-74 со стеклянным электродом. Для корректирования значения рН растворов использовали 1 М растворы соляной кислоты или гидроксида натрия.

Результаты и обсуждение

Для характеристики сорбционных свойств полиамфолитов принципиально важно определить оптимальные значения рН, при которых наиболее эффективна очистка воды. При этом необходимо учитывать, что при сорбционном выделении с помощью волокнистых ионитов таких сложных органических молекул, как красители, возможно образование прочных ионных связей, а также дисперсионных и водородных связей.

Проведенные исследования показали (рис. 1), что при расходе полиамфолита ФИБАН АК-22В 0,2 г на 100 см³ водного раствора красителя максимально извлекаются кислотный красный при рН=2 на 58 %, прямой бордо при рН=2 на 32 %, метиленовый голубой при рН=4–11 на 75–87 %, а кристаллический фиолетовый при рН=3–5 на 70–77 %.

Полученные результаты позволяют предположить, что сульфогруппы анионных красителей при рН=2 взаимодействуют с протонированными первичными и вторичными аминогруппами полиамфолита с образованием ионных связей. Однако, это взаимодействие, возможно, приводит к образованию на поверхности полиамфолита труднорастворимых соединений, препятствующих последующему выделению из раствора анионов красителей. Сорбция прямого бордо на полиамфолите при рН>5 снижается практически до нуля, а для кислотного красного не превышает 5 %. Такое влияние рН среды на выделение анионных красителей, по-видимому, связано с уменьшением протонированных аминогрупп полиамфолита при увеличении значения рН раствора.

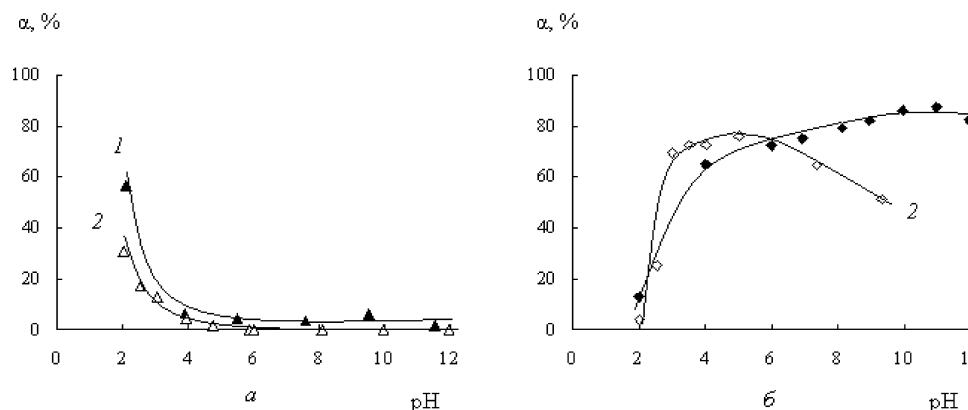


Рис.1. Влияние значения pH раствора на степень сорбционного выделения (α) красителей волокнистым полиамфолитом ФИБАН АК-22В:

а – анионных (КК (1), ПБ (2)), б – катионных (МГ(1), КФ (2))

Снижение степени выделения кристаллического фиолетового при $\text{pH} > 5$ может быть обусловлено уменьшением количества однозарядных катионов красителя и образованием при $\text{pH} > 9$ недиссоциированной формы красителя [7, 8]. Увеличение степени выделения метиленового голубого при $\text{pH} > 4$ связано с тем, что этот краситель, образующий однозарядные катионы, устойчив в интервале $\text{pH} = 2\text{—}14$ [8] и взаимодействует с диссоциированными карбоксильными группами полиамфолита.

В последующих опытах при выяснении оптимального расхода полиамфолита значение pH растворов анионных красителей было равно 2, а катионных – 5.

Установлено, что с увеличением расхода полиамфолита степень сорбционного выделения анионных красителей проходит через максимум (рис. 2а), соответствующий расходу полиамфолита 0,5 г на 100 см³ раствора. При этом степень выделения кислотного красного достигает 98 %, а прямого бордо всего лишь 56 %.

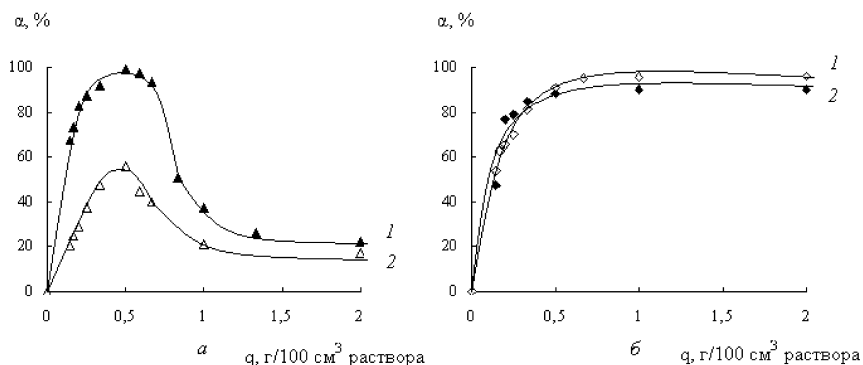


Рис. 2. Влияние дозы (q) адсорбента на степень сорбционного выделения (α) красителей волокнистым полиамфолитом ФИБАН АК-22В:

а – анионных (КК (1), ПБ (2)), б – катионных (МГ(1), КФ (2))

Невысокая степень выделения прямого бордо, по-видимому, связана с ассоциатообразованием [9] красителя в поверхностном слое полиамфолита, препятствующем последующей сорбции ионов красителя.

Степень сорбционного выделения катионных красителей достигает максимального значения 90—95 % при расходе полиамфолита 0,5—0,7 г на 100 см³ раствора (рис. 26). Последующее увеличение расхода полиамфолита не приводит к увеличению степени выделения катионных красителей.

Различный вид кривых зависимости степени сорбционного выделения анионных и катионных красителей от дозы полиамфолита, по-видимому, обусловлен, с одной стороны, разной природой извлекаемых красителей, а с другой стороны, формой нахождения функциональных групп волокнистого полиамфолита при разных значениях pH раствора.

Вывод

Волокнистый полиамфолит ФИБАН АК-22В является эффективным сорбентом для выделения слабо ассоциированных красителей (кислотных и катионных) и неэффективен для сильно ассоциированных (прямых) красителей.

Литература

1. *Зверев М. П.* Хемосорбционные волокна. – М.: Химия, 1981. – 192 с.
2. *Комплексообразующие свойства катионообменников с привитыми карбоксильными группами / А. В. Иванов, Н. Ю. Смирнова, М. С. Вакштейн, И. А. Чернышев // Вестник МГУ. Сер. 2. Химия. – 2007. – Т. 48, № 3. – С. 171—177.*
3. *Сорбционная активность различных хемосорбционных волокон по отношению к органическим красителям / Т. В. Дружинина, Н. Н. Фурман, Л. А. Назарьина и др. // Химические волокна. – 2003. – № 6. – С. 27—32.*
4. *Огородников В. А., Солдатов В. С., Шункевич А. А.* Сорбция цинка из водных растворов волокнистыми карбоксильными ионитами ФИБАН // *Химия и технология воды. – 2006. – Т. 28, № 6. – С. 543—557.*
5. *Пат. 2086018 России G 21 F 9/12.* Сорбирующая композиция для очистки воды хранилищ отработанного ядерного топлива / А. П. Еперин, С. М. Ковалев, Н. И. Ампелогова и др. – № 95112128/25. Заявл. 12.07.1995. Опубл. 27.07.1997.
6. *Аширов А. В.* Ионообменная очистка сточных вод, растворов и газов. – Ленинград: Химия, 1983. – 295 с.
7. *Индикаторы / Под ред. Э Бишопа. – 1976. – М.: Мир. – Т. 1. – 496 с.*
8. *Пилипенко А. Т., Куличенко С. А., Доленко С. А.* Спектрофото-метрическое определение гидрофобных анионных ПАВ с основными красителями в водных растворах // *Химия и технология воды. – 1990. – Т. 12, № 7. – С. 623—627.*
9. *Исследование ассоциации прямых красителей в разбавленных растворах электролитов / А. М. Когановский, Ф. Г. Лупашку, Н. А. Клименко, В. М. Ропот // Коллоидн. ж. – 1979. – Т. 41, № 1. – С. 134—137.*

**Л. М. Солдаткіна¹, Л. О. Синькова¹, Є. В. Сагайдак¹, О. П. Полікарпов²,
О. А. Шункевич²**

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

²Інститут фізико-органічної хімії НАН Білорусі
лабораторія синтезу і дослідження властивостей іонообмінних волокон,
вул. Сурганова, 13, Мінськ, 220072, Білорусь

СОРБЦІЙНЕ ВИЛУЧЕННЯ АНІОННИХ І КАТІОННИХ БАРВНИКІВ ЗА ДОПОМОГОЮ ВОЛОКНИСТОГО ПОЛІАМФОЛІТУ ФІБАН АК-22В

Резюме

Вивчена можливість застосування волокнистого поліамфоліту ФІБАН АК-22В як сорбенту для вилучення аніонних (кислотний червоний, прямий бордо) і катіонних (метиленовий блакитний, кристалічний фіолетовий) барвників із їх водних розчинів. Визначені оптимальні значення рН розчину і витрати поліамфоліту. Показано, що за допомогою поліамфоліту ФІБАН АК-22В можна вилучити (до 90—98 %) кислотний червоний, метиленовий блакитний, кристалічний фіолетовий і (до 56 %) прямий бордо.

Ключові слова: сорбція, волокнистий поліамфоліт, барвники.

**L. M. Soldatkina¹, L. A. Sinkova¹, Ie. V. Sagaidak¹, A. P. Polikarpov²,
A. A. Shunkevich²**

¹I. I. Mechnikov Odessa National University,
Department of Physical and Colloid Chemistry
Dvoryanskaya St., 2, Odessa, 65082, Ukraine

²Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus,
Surganov St., 13, Minsk, 220072, Belarus

SORPTION REMOVAL OF ANIONIC AND CATIONIC DYES WITH THE FIBROUS POLYAMPHOLYTE FIBAN AK-22B

Summary

The possibility of application of the fibrous polyampholyte FIBAN AK-22B as an adsorbent for the removal of anionic (Acid Red, Direct Claret) and cationic (Methylene Blue, Crystal Violet) dyes from aqueous solutions is researched. The optimum pH solution values and dosage of polyampholyte are defined. It is shown that Acid Red, Methylene Blue, Crystal Violet removal with the polyampholyte FIBAN AK-22B is possible to 90—98 %, and Direct Claret removal with the polyampholyte FIBAN AK-22B is possible to 56 %.

Key words: sorption, fibrous polyampholyte, dyes.

УДК 547.979.733

Т. В. Павловская, Ю. В. Ишков, С. В. Водзинский, А. В. Мазепа

Одесский национальный университет им. И. И. Мечникова,

Проблемная научно-исследовательская лаборатория синтеза лекарственных препаратов (ПНИЛ-5)

ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082, Украина

e-mail: jvi@eurocom.od.ua

НОВЫЙ ПОДХОД К СИНТЕЗУ**5-(4-ЦИАНОФЕНИЛ)-10,15,20-ТРИФЕНИЛПОРФИРИНА**

Взаимодействие диазониевой соли легкодоступного 5-(4-аминофенил)-10,15,20-трифенилпорфирина с иодистоводородной кислотой приводило к 5-(4-иодфенил)-10,15,20-трифенилпорфиру. Замену иода на цианогруппу осуществляли обработкой цинкового комплекса последнего цианидом меди (I) в диметилформамиде.

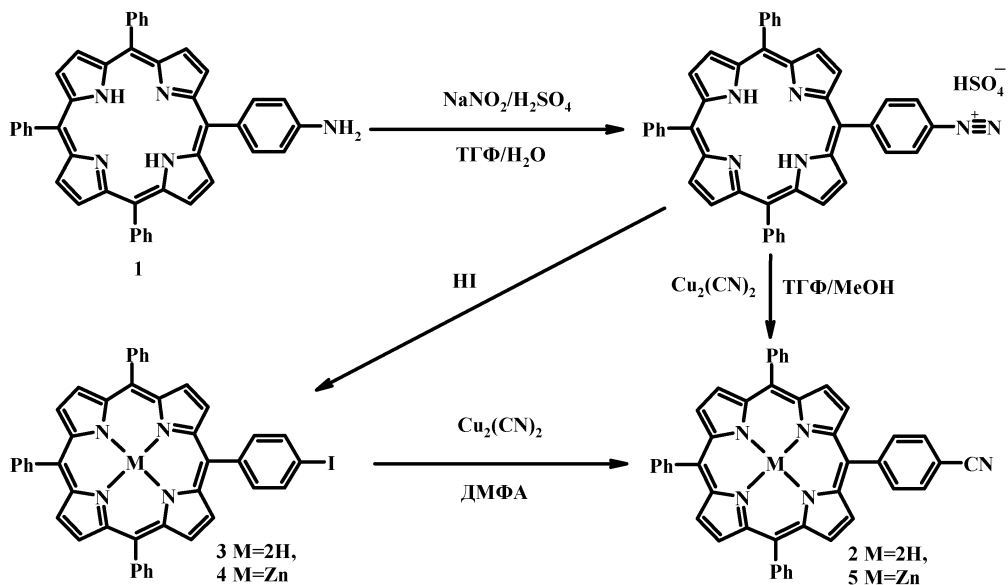
Ключевые слова: аминифенилпорфирин, диазотирование, иодфенилпорфирин, цианофенилпорфирин.

В связи с бурным развитием химии синтетических порфиринов большое значение приобретает структурная модификация наиболее доступного из них — тетрафенилпорфирина (ТФП) [1]. Для направленного изменения физико-химических свойств ТФП, а также ковалентного связывания с различными органическими субстратами необходимы его функциональные производные. Наиболее труднодоступными являются монофункциональные производные ТФП, которые можно получать либо посредством смешаноальдегидного синтеза [2], либо прямой функционализацией [3]. Существенными недостатками первого пути являются низкий выход и необходимость длительного хроматографического выделения конечных продуктов. Так, 5-(4-цианофенил)-10,15,20-трифенилпорфирин — ценное исходное соединение для получения производных ТФП с карбоксильной, аминотетильной и альдегидной функциональными группами, был синтезирован смешаноальдегидным методом — конденсацией пиррола со смесью бензальдегида и 4-цианобензальдегида в соотношении 4:3:1 с последующим хроматографическим выделением целевого продукта из смеси с ТФП и ди-, три- и тетрацианофенилпорфиринами [4].

Из литературы известно, что свободное основание ТФП нитруется в *пара*-положение одного из фенильных колец, давая с хорошим выходом 5-(4-нитрофенил)-10,15,20-трифенилпорфирин, который без дополнительной очистки может быть восстановлен в соответствующий аминопорфирин (1) [5].

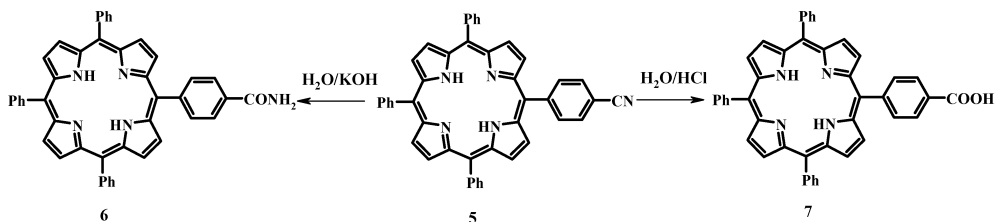
Ценность аминопорфиринов, как исходных соединений для получения галогенпроизводных порфиринов посредством реакции Зандмейера через соответствующие диазониевые соли была подробно рассмотрена ивановскими химиками. Однако цианопорфирины этим способом получены не были [6].

Целью нашей работы было получение 5-(4-цианофенил)-10,15,20-трифенилпорфина (2) из доступного аминопорфина (1). Диазониевая соль, полученная из аминопорфина (1) по методике [7], взаимодействовала с цианокупратом натрия давая лишь 5 % цианопорфина (2), причем из реакционной смеси было также выделено около 50 % ТФП.



Все попытки улучшить выход цианопорфина (2) подбором условий проведения этой реакции не увенчались успехом. Вместе с тем мы обнаружили, что обработка диазониевой соли аминопорфина (1) иодистоводородной кислотой в смеси ТГФ-вода приводила к моно-иодфенилпорфиру (3) с выходом 85,7 %. При нагревании последнего с $\text{Cu}_2(\text{CN})_2$ в диметилформамиде образовывался цианопорфирин (2), однако, с выходом около 30 %. Замена иода на цианогруппу значительно легче, чем в свободном основании (3) проходила при использовании цинкового комплекса моно-иодпорфина (4). Образующийся цинковый комплекс моно-цианофенилпорфина (5) легко деметаллировался до свободного основания (2) кратковременной обработкой его раствора в хлороформе разбавленной соляной кислотой. Ввиду значительного различия в полярности между ТФП и цианопорфирином (2) его хроматографическую очистку удобно проводить только на последней стадии, что повышает общий выход (2) в расчете на аминопорфирин (1) до 68,3 %.

При омылении моно-цианопорфина (5) в пиридине в присутствии KOH основным продуктом был амид порфиринкарбоновой кислоты (6). Нами было установлено, что для получения моно-карбоксипорфина (7) больше подходит кислотный гидролиз моно-цианопорфина (5).



Таким образом, в результате проведенного исследования нами был разработан удобный и относительно простой способ получения моно-циано-фенилпорфирина (2). Кислотный гидролиз последнего приводил к моно-карбоксипорфиру (7) — важному исходному соединению для получения порфиринов, ковалентно связанных с различными субстратами.

Экспериментальная часть

Спектры ПМР измеряли на спектрометре DPX-300 фирмы «Brucker» с рабочей частотой 300,13 МГц, внутренний стандарт — ТМС, растворитель CDCl_3 . Масс-спектры FАВ записаны на приборе VC 7070 EQ. Десорбция ионов осуществлялась пучком атомов ксенона с энергией 8 kV из матрицы, которая является раствором исследуемого соединения в 3-нитробензиловом спирте. Точные массы молекулярных ионов определялись при разрешающей способности масс-спектрометра 10000. Электронные спектры поглощения записаны на спектрофотометре Specord M-40 в CHCl_3 (с 10^{-5} моль/л). ТСХ осуществляли на пластинках Silufol UV-254. Для колоночной хроматографии использовали силикагель L 40/100. ТФП (1) получали, как описано в работе [8].

5-(4-аминофенил)-10,15,20-трифенилпорфирин (1). К раствору 2,00 г ($3,26 \cdot 10^{-3}$ моль) тетрафенилпорфирина в 300 мл абсолютного хлороформа при постоянном перемешивании в атмосфере азота при температуре 0—5 °С в течение 2 ч прикапывали 3,40 г ($54,0 \cdot 10^{-3}$ моль) азотной кислоты ($\rho = 1,54$ г/мл). Ход реакции контролировали при помощи ТСХ. После полного расходования исходного ТФП реакционную смесь промывали водой (5х300 мл), нейтрализовали сухим карбонатом натрия, сушили сульфатом магния и растворитель упаривали досуха. Остаток суспендировали в смеси 80 мл концентрированной соляной кислоты и 40 мл воды под азотом, добавляли 4,00 г ($1,77 \cdot 10^{-2}$ моль) дигидрата двуххлористого олова и кипятили с обратным холодильником в течение 2 ч. Затем раствор охлаждали, выпавший порфирин отфильтровывали, промывали смесью вода-концентрированная HCl, 1:1. Осадок суспендировали в 100 мл 5 % водного раствора ацетата натрия, нагревали до кипения, кипятили 15 мин, фильтровали, промывали водой, сушили, экстрагировали 200 мл кипящего хлороформа, отфильтровывали, упаривали досуха, растворяли в 50 мл толуола и вносили в колонку с силикагелем (3,5х25 см), используя толуол в качестве элюента. Элюат, содержащий аминопорфирин (1) упаривали до минимального объ-

ема и кристаллизовали при добавлении гептана. Выход 1,2 г (58,5%). R_f 0,24 (толуол). ПМР спектр (δ , м. д.): 8,962 с (2Н, β -пиррольн.); 8,842 с (6Н, β -пиррольн.); 8,203 м (6Н, *о*-фенил.); 7,983 д (2Н, *о*-фенил.); 7,752 м (9Н, *м,п*-фенил.); 7,075 д (2Н, *м*-фенил.); 4,025 с (2Н, NH_2); -2,745 уш. с (2Н, NH). Электронный спектр, $\lambda_{\text{макс}}$ (lg ϵ): 646 (4,05), 589 (4,19), 551 (4,30), 514 (4,43), 418 (5,49). Масс-спектр, m/z : (M+1) 630,770.

5-(4-иодфенил)-10,15,20-трифенилпорфирин (3). К раствору 0,100 г ($1,59 \cdot 10^{-4}$ моль) аминокпорфирина (1) в 10 мл ТГФ при постоянном перемешивании и температуре 0—3 °С последовательно добавляли раствор 0,110 г ($1,29 \cdot 10^{-3}$ моль) нитрита натрия в 1 мл воды и раствор 0,17 мл ($3,05 \cdot 10^{-3}$ моль) концентрированной серной кислоты в 1 мл H_2O . Смесь выдерживали 3 ч при 0 °С, затем добавляли 0,385 г ($6,4 \cdot 10^{-3}$ моль) мочевины и спустя 5 мин — 1 мл ($7,60 \cdot 10^{-3}$ моль) 57% иодистоводородной кислоты. Реакционную смесь выдерживали на холоду еще 10 ч, нейтрализовали 10% раствором аммиака и добавляли 10 мл 5% раствора тиосульфата натрия. Выпавший осадок отфильтровывали, сушили на воздухе, растворяли в 5 мл бензола, добавляли 10 мл CCl_4 и вносили в колонку с силикагелем (35 x 1 см). Элюировали смесью бензол- CCl_4 , 1:2. Первым из колонки выходил ТФП. Вторым вымывали иодпорфирин (3), растворитель отгоняли досуха на водяной бане, а остаток кристаллизовали из смеси хлороформ-метанол, 1:7. Выход порфирина (3) 0,100 г (85,0%). R_f 0,54 (бензол-гексан, 1:1). ПМР спектр (δ , м. д.): 8,986 с (2Н, β -пиррольн.); 8,865 с (6Н, β -пиррольн.); 8,228 м (6Н, *о*-фенил.); 8,007 д (2Н, *о*-фенил.); 7,774 м (9Н, *м,п*-фенил.); 7,102 д (2Н, *м*-фенил.); -2,721 уш. с (2Н, NH). Электронный спектр, $\lambda_{\text{макс}}$ (lg ϵ): 646 (3,90), 590 (3,93), 550 (3,98), 515 (4,35), 417 (5,44). Масс-спектр, m/z : (M+1) 741,650.

4-(10,15,20-Трифенилпорфирин-5-ил)-бензонитрил (2). К раствору 0,120 г ($1,62 \cdot 10^{-4}$ моль) 5-(4-иодфенил)-10,15,20-трифенилпорфирина (3) в 10 мл ДМФА при перемешивании добавляли 0,035 г ($1,91 \cdot 10^{-4}$ моль) безводного ацетата цинка, смесь кипятили 3 мин, затем добавляли 0,085 г ($4,75 \cdot 10^{-4}$ моль) цианида меди и кипятили 5 ч. Контроль за ходом реакции осуществляли с помощью ТСХ. По окончании реакции реакционную массу выливали в 150 мл воды, выпавший осадок отфильтровывали, сушили на воздухе, растворяли в 30 мл хлороформа, встряхивали в течение 2 мин с 15 мл 10% соляной кислоты, затем промывали дистиллированной водой (3 x 50 мл). Хлороформный слой отделяли и упаривали досуха. Остаток растворяли в минимальном количестве толуола и вносили в колонку с силикагелем (15 x 2 см). Элюент — толуол. Основную порфириновую зону собирали, растворитель упаривали. Остаток кристаллизовали из смеси хлороформ-метанол, 1:5. Выход: 0,083 г (80,0%). R_f 0,56 (толуол). ПМР спектр (δ , м. д.): 8,553—8,821 м (8Н, β -пиррольн.), 7,924—8,425 м (10Н, *о*-, *м*-фенил), 7,674—7,917 м (9Н, *м*, *п*-фенил.); -2,701 уш. с (2Н, NH). Электронный спектр, $\lambda_{\text{макс}}$ (lg ϵ): 646 (3,96), 590 (4,01), 550 (4,12), 515 (4,41), 419 (5,76), Масс-спектр, m/z : (M+1) 640,770.

4-(10,15,20-Трифенилпорфирин-5-ил)-бензамид (6). Смесь 0,230 г ($3,60 \cdot 10^{-4}$ моль) цианопорфирина (2), 35 мл пиридина и 0,470 г ($7,20 \cdot 10^{-3}$ моль) 85% КОН кипятили с обратным холодильником 9 ч. Затем пиридин отгоняли при пониженном давлении, к остатку добавляли 80 мл 5% раствора уксусной кислоты и кипятили с обратным холодильником. Осадок отфильтровывали, сушили, растворяли в хлороформе, пропускали через слой окиси алюминия (3 см), упаривали до минимального объема и вносили в колонку с силикагелем (2 x 25 см). Элюент хлороформ-пропан-2-ол, 50:1. Первым из колонки вымывали амид (6), растворитель упаривали до минимума и добавляли пятикратное количество 80% водного метанола. Выпавшие кристаллы отфильтровывали, промывали 80% этанолом, сушили. Выход 0,194 г (82,0%) амида (6). R_f 0,33 (хлороформ-ацетон, 7:1). ПМР спектр (δ , м. д.): 8,594—8,817 м (8H, β -пиррольн.), 8,126 уш. с (2H, CONH₂), 7,943—8,395 м (10H, *o*-, *m*-фенил), 7,693—7,835 м (9H, *m*, *p*-фенил.); -2,697 уш. с (2H, NH). Электронный спектр, $\lambda_{\text{макс}}$ (lg ϵ): 645 (3,93), 588 (3,96), 550 (4,10), 514 (4,42), 417 (5,57). Масс-спектр, m/z : (M+1) 658,780.

Затем колонку вымывали смесью хлороформ-пропан-2-ол, 20:1. Кислоту (8) собирали, растворитель упаривали. Остаток кристаллизовали из бензола. Выход кислоты (7) 0,017 г (7%).

4-(10,15,20-Трифенилпорфирин-5-ил)-бензойная кислота (7). Смесь 0,520 г ($8,14 \cdot 10^{-4}$ моль) цианопорфирина (2), 50 мл диоксана, 20 мл концентрированной соляной кислоты кипятили с обратным холодильником в течение 4 ч, добавляли 20 мл воды, смесь охлаждали, выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой и суспендировали в 60 мл 5% водного раствора ацетата натрия и 20 мл этанола. снова кипятили 1 ч, отфильтровывали, промывали водой, затем 80% этанолом и сушили на воздухе. Выход кислоты (7) 0,507 г (94%). R_f 0,17 (хлороформ-ацетон, 7:1). ПМР спектр (δ , м. д.): 12,441 уш. с (1H, COOH), 8,651 д, 8,813 с, 8,874 д (8H, β -пиррольн.), 8,280 м, 8,123 м (10H, *o*-, *m*-фенил), 7,854 м (9H, *m*, *p*-фенил.); -2,672 уш. с (2H, NH). Электронный спектр, $\lambda_{\text{макс}}$ (lg ϵ): 645 (3,91), 591 (3,96), 550 (4,09), 514 (4,37), 420 (5,59). Масс-спектр, m/z : (M+1) 659,770.

Литература

1. Lindsey J. S. Synthesis of meso-substituted porphyrins // in: The Porphyrin Handbook / ed. K.M. Kadish, K.M. Smith, R. Guilard. — 1999. — Vol. 1. — P. 45—118.
2. Little R., Anton J., Loach P., Ibers J. The synthesis of some substituted tetraphenylporphyrins // J. Heterocyclic. Chem. — 1975. — Vol. 12, № 2. — P. 343—349.
3. Jaquinod L. Functionalization of 5,10,15,20-tetra-substituted Porphyrins // in: The Porphyrin Handbook / ed. K.M. Kadish, K.M. Smith, R. Guilard. — 1999. — Vol. 1. — P. 201—238.
4. Ишков Ю. В., Жилина З. И. Порфирины и их производные. XII. Синтез изомерных формилфенилпорфиринов // Журнал органической химии. — 1990. — Т. 26, № 6. — С. 1339—1344.
5. Kruper W. J., Jr, Chamberlin T. A., Kochanny M. Regiospecific aryl nitration of meso-

- substituted tetraarylporphyrins: a simple route to bifunctional porphyrins // *J. Org. Chem.* — 1989. — V. 54, № 11. — P. 2753—2756.
6. Сырбу С. А., Семейкин А. С., Березин Б. Д. Синтез тетрафенилпорфиринов с активными группами в фенильных кольцах. 6. Применение реакции диазотирования для синтеза монозамещенных тетрафенилпорфиринов // *Химия гетероцикл. соединений.* — 1990. — № 11. — С. 1507—1509.
 7. Hombrecher H. K., Gherdan V. M., Ohm S., Cavaleiro J. A. S., Neves M.G.P.M.S., Condesso M. F. Synthesis and electrochemical investigation of β -alkyloxy substituted meso-tetraphenylporphyrins // *Tetrahedron.* — 1993. — V. 49, № 38. — P. 8569—8578.
 8. Adler A. D., Longo F. R., Finarelli J. D., Goldmacher J., Assour J., Korsakoff L. A simplified synthesis for meso-tetraphenylporphin // *J. Org. Chem.* — 1967. — V. 32, № 2. — P. 476.

Т. В. Павловська, Ю. В. Ішков, С. В. Водзінський, О. В. Мазепа
Одеський національний університет імені І. І. Мечникова,
Проблемна науково-дослідна лабораторія синтезу лікарських препаратів
(ПНДЛ-5)

ул. Дворянская, 2, Одеса, 65082, Україна

e-mail: jvi@eurocom.od.ua

НОВИЙ ПІДХІД ДО СИНТЕЗУ 5-(4-ЦІАНОФЕНІЛ)-10,15,20-ТРИФЕНІЛПОРФІРИНА

Взаємодія діазонієвої солі 5-(4-амінофеніл)-10,15,20-трифенілпорфірина з йодистоводневою кислотою призводила до 5-(4-йодфеніл)-10,15,20-трифенілпорфірина. Заміну йоду на ціаногрупу здійснювали обробкою цинкового комплексу останнього ціанідом міді (І) у диметилформаміді.

Ключові слова: амінофенілпорфірин, діазотування, йодфенілпорфірин, ціанофенілпорфірин.

T. V. Pavlovskaya, Yu. V. Ishkov, S. V. Vodzinskii, A. V. Mazepa
I. I. Mechnikov Odessa National University,
Research Laboratory for Drug Design (PNIL-5)
Ukraine, 65082, Odessa, Dvoryanskaja St., 2
e-mail: jvi@eurocom.od.ua

A NEW WAY TO 5-(4-CYANOPHENYL)-10,15,20-TRIPHENYLPORPHYRIN

The interaction of diazonium salt of easily accessible 5-(4-aminophenyl)-10,15,20-triphenylporphyrin with hydroiodic acid leads to corresponding 5-(4-iodophenyl)-10,15,20-triphenylporphyrin. Substitute of iodine by cyano group was carried out by treatment of Zn complex of mono-iodophenylporphyrin by copper (I) cyanide in DMF.

Key words: aminophenylporphyrin, diazotization, iodophenylporphyrin, cyanophenylporphyrin.

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 — ОБОВ’ЯЗКОВІ СКЛАДОВІ

Оригінальна стаття має включати:

2.1. Вступ.

2.2. Матеріали і методи дослідження.

2.3. Результати дослідження.

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

2.5. Висновки (у разі необхідності).

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

2.7. Ключові слова (до п’яти).

2.8. Колонтитул.

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

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

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

1. УДК — зліва.

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

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

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

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

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

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

8. Далі йде текст статті і список літератури.

9. Резюме 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; графі, 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 підрисуночних 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 13 • Випуск 11—12 • 2008

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 4.12.2008. Формат 70х108/16. Папір офсетний.
Гарнітура “Шкільна”. Друк офсетний. Ум. друк. арк. 10,85.
Тираж 100 прим. Зам. № 051.

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.