

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 12. Випуски 9–10

Хімія

(Випуск 9, стор. 3–78;
Випуск 10, стор. 79–152)

2007

Редакційна колегія журналу: В. А. Сминтина (*головний редактор*), О. В. Запорожченко (*заступник головного редактора*), Є. Л. Стрельцов (*заступник головного редактора*), Я. М. Біланчин, В. М. Білоус, А. С. Васильєв, Л. М. Голубенко, В. Г. Каретніков, І. М. Коваль, В. Є. Круглов, В. В. Менчук, В. Н. Станко, В. М. Тоцький, Г. Г. Чемересюк, Н. М. Шляхова

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 біол. наук, професор; Б. М. Галкін, д-р хім. 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

(Свідоцтво про державну реєстрацію друкованого засобу
масової інформації: серія КВ №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 ім. І. І. Мечникова.

Протокол № 4 від 18 грудня 2007 р.

Зміст

В. В. Менчук	
До 75-річчя хімічного факультету	5
Т. Л. Ракитська, А. С. Труба, С. Е. Самбурський, Л. В. Коросва	
Стан закріпленого на оксидних носіях гексаметилентетраміна та його комплексів з Cu(II), Co(II) та Mn(II)	41
О. В. Волювач, О. О. Стрельцова	
Вилучення солей гексадецилпіридинію із розчинів методом осаджувальної флотації	48
Л. В. Гришук, Е. І. Іванов, Г. М. Турянська, Д. Є. Степанов, В. П. Лозицький, В. О. Пушкіна	
Синтез і антибактеріальна активність нових 2-RS-хінолінів	55
О. Д. Андріянов, І. О. Кузнєцова	
Потрійні сплави Ni-Ti-V: їх електрокаталітична активність і енергія Фермі їх компонентів	61
Ф. В. Макордей, М. В. Умінський, І. П. Колесникова, Н. М. Щадних	
Хімічні джерела струму системи метал-повітря	65
Т. В. Кокшарова, І. С. Гриценко, С. Е. Самбурський, М. О. Баранов	
Координаційні сполуки мідних солей неорганічних та органічних кислот з 4-фенілсемікарбазидом	73

Содержание

В. В. Менчук	
К 75-летию химического факультета.....	5
Т. Л. Ракитская, А. С. Труба, С. Э. Самбурский, Л. В. Короева	
Состояние закрепленного на оксидных носителях гексаметилентетрамина и его комплексов с Cu(II), Co(II) и Mn(II)	41
О. В. Волювач, Е. А. Стрельцова	
Выделение солей гексадецилпиридиния из растворов методом осадительной флотации.....	48
Л. В. Гришук, Э. И. Иванов, А. М. Турянская, Д. Е. Степанов, В. П. Лозицкий, В. А. Пушкина	
Синтез и антибактериальная активность новых 2-RS-хинолинов	55
А. Д. Андреянов, И. А. Кузнецова	
Тройные сплавы Ni-Ti-V: их электрокаталитическая активность и энергия Ферми их компонентов.....	61
Ф. В. Макордей, М. В. Уминский, И. П. Колесникова, Н. М. Щадных	
Химические источники тока системы металл–воздух	65
Т. В. Кокшарова, И. С. Гриценко, С. Э. Самбурский, Н. А. Баранов	
Координационные соединения медных солей неорганических и органических кислот с 4-фенилсемикарбазидом.....	73

В. В. Менчук

Одеський національний університет,
хімічний факультет, вул. Дворянська, 2

ДО 75-РІЧЧЯ ХІМІЧНОГО ФАКУЛЬТЕТУ

Перші дослідження з хімії в Новоросійському університеті мали місце на трьох кафедрах, що входили до складу природничого відділу фізико–математичного факультету – хімії, технічної хімії та першої на Україні кафедри агрохімії. Їх організатором був професор М. М. Соколов, (перший декан фізико–математичного факультету (1865–1868)), творець перших університетських хімічних лабораторій, один з ініціаторів випуску першого хімічного журналу в Росії. З перших років роботи хімічних лабораторій набула вирішення ціла низка стереохімічних проблем, визначено взаємний вплив атомів у молекулах. Хіміки Новоросійського університету зробили істотний внесок у розвиток теорії хімічної будови О. М. Бутлерова та синтетичної органічної хімії. Багато робіт одеських хіміків мали зв'язок з вивченням стереохімічних проблем — це роботи професорів Е. Ф. Клименка, В. М. Петріашвілі, а також дослідження відомого професора С. М. Танатара.

Практичні заняття і наукові дослідження з хімії широко розгорнулись, починаючи з 1869 р., коли відкрилась нова простора і для того часу добре обладнана лабораторія на Преображенській вулиці, 24 (тепер лабораторія органічної хімії ім. М. Д. Зелінського). Щорічно в Новоросійському університеті з хімії спеціалізувалось 20–30 студентів.

У стінах Новоросійського університету у 80-і роки розпочалася діяльність вихованця університету — видатного вченого М. Д. Зелінського. Плідна робота академіка М. Д. Зелінського в сфері органічної хімії в Одесі, згодом у Московському університеті, неабияк збагатила науку. Лабораторія органічної хімії Одеського університету тепер з гордістю носить його ім'я. Вихованець університету професор Л. В. Писаржевський, згодом академік АН УРСР і АН СРСР, відомий піонерськими роботами в галузі дослідження пероксидних сполук та електронних процесів хімічних реакцій. Завдяки вихованцеві університету, відомому фізико–хіміку професору декан факультету з 2004 року П. М. Павлову, в університеті в передреволюційні роки започаткувався оригінальний напрямок дослідження у галузі термодинаміки конденсованих систем.

Цікаво, що окремий корпус фізико–хімічного відділу університету, в якому зараз розташовані кафедри неорганічної хімії та хімічної екології, аналітичної хімії, фізичної та колоїдної хімії, а також Велика хімічна аудиторія імені професора О. В. Богатського, був збудований в 1889 р. на заощаджені кошти при будівництві медичного факультету.

В 1920 році Імператорський Новоросійський університет був реорганізований та на його базі створено фізико–математичний інститут (Фізматін), Інститут гуманітарно–громадських наук та Медичний інститут. Кафедри хімії працювали в складі Фізматіну, а в подальшому — в складі Інституту народної освіти (ІНО). У 1930 році ІНО був перетворений на три інститути: Інститут соціального виховання, Інститут профосвіти, Фізико–хіміко–математичний інститут (Фіз–хім–мат).

З Інституту профосвіти та Фіз–хім–мату в 1933 році поновлено Одеський університет. Були затверджені п'ять факультетів, серед яких — самостійний хімічний

факультет у складі чотирьох кафедр, першим деканом і активним організатором якого став професор В. Д. Богатський, завідувач кафедри аналітичної хімії. Кафедру органічної хімії очолив член-кореспондент АН СРСР, всесвітньовідомий вчений П. І. Петренко-Крітченко. Кафедрою неорганічної хімії керував професор Д. К. Добросердов, фізичної хімії — професор П. М. Павлов, загальної хімії — доцент А. М. Жарновський. Хімічний факультет розташовувався в корпусі на вул. Преображенській, 24.

У роки Великої вітчизняної війни, в період евакуації, хімічний факультет продовжував підготовку фахівців. Хіміки й біологи розробили технологію виробництва картону та паперу з очерету, хіміки запропонували спосіб очистки труб від накипу. У повному своєму складі університет розпочав роботу в Одесі на початку жовтня 1944 року. Хімічний факультет довелося організовувати майже заново, будинок хімічного корпусу був зруйнований і став до ладу тільки в 1951 році.

В період з 1933 по 1957 роки деканами хімічного факультету були: професор Богатський В. Д. (1933–1942); професор Цонев І. С. (1942–1948); професор Дремлюк Р. В. (1948–1956); доцент Дмитревський Г. Є. (1956–1957).

З 1957 по 1962 рік деканом факультету був професор Морозов О. О. В той час (1960 р.) зусиллями ректора університету професора, заслуженого діяча науки УРСР Юрженка О. І. була створена нова кафедра — кафедра фізико-хімії полімерів та колоїдів.

Значний внесок у подальший розвиток факультету зробив професор Богатський О. В. (декан факультету в 1962–1968 рр., ректор університету в 1970–1975 рр.). У той період інтенсивно розвивались фундаментальні та прикладні дослідження, багато було зроблено для оснащення кафедр сучасним обладнанням. В 1962 році була відкрита проблемна науково-дослідна лабораторія паливних елементів (науковий керівник — професор О. К. Давтян).

З 1968 по 1970 рік факультет очолював професор Іванчов С. С., а з 1970 по 1980 рік — доцент Оленович Н. Л. В 1971 році на факультеті була створена проблемна науково-дослідна лабораторія синтезу лікарських препаратів (ПНДЛ-5) (науковий керівник — академік АН УРСР Богатський О. В.), а в 1973 — перша в СРСР кафедра хімічних методів захисту навколишнього середовища (завідувач професор Еннан А. А.). У 70-і роки на кафедрі органічної хімії зусиллями академіка Богатського О. В. була створена нова спеціалізація — хімія фізіологічно-активних речовин, а далі розпочалася підготовка біохіміків.

З 1980 по 1982 рік деканом факультету був доцент Колеснік А. А., а з 1982 по 1987 рік — доцент Чеботарьов О. М.

В цей період спостерігалось різке збільшення об'єму бюджетного та госпдогвірного фінансування наукових досліджень. Була створена структура науково-дослідних лабораторій на базі кафедр, значно зросла кількість наукових співробітників.

На протязі наступних шістнадцяти років (з 1987 по 2003) факультет очолював доцент Нікітін В. І. В ці роки на факультеті була акредитована нова спеціальність «Фармацевтична хімія», відкрита нова кафедра — кафедра фармацевтичної хімії (завідувач — академік НАН України професор Андронаті С. А.), організовано відділення підготовки іноземних студентів.

В 1989 році була заснована перша в СРСР кафедра молекулярної електроніки (завідувач — професор Кругляк Ю. О.).

В 2004 році деканом факультету обрано доцента Менчука В. В.

Підготовка студентів на хімічному факультеті проводиться на шести кафедрах за такими спеціалізаціями:

1. Аналітична хімія — на кафедрі аналітичної хімії (завідувач — доцент Чеботарьов О. М.);
2. Неорганічна хімія та хімічна екологія — на кафедрі неорганічної хімії та хімічної екології (завідувач — професор Ракитська Т. Л.);
3. Органічна хімія — на кафедрі органічної хімії (завідувач — професор Волошановський І. С.);
4. Хімія високомолекулярних та координаційних сполук — на кафедрі загальної хімії та полімерів (завідувач — професор Сейфулліна І. Й.);
5. Фармацевтична хімія — на кафедрі фармацевтичної хімії (завідувач — академік НАН України професор Андронаті С. А.);
6. Фізична та колоїдна хімія — на кафедрі фізичної та колоїдної хімії (завідувач — професор Сазонова В. Ф.).

Навчальний процес зі спеціальних дисциплін на факультеті здійснюють 65 викладачів, з них 2 академіки та 2 члени-кореспонденти НАН України; 9 докторів наук, професорів; 52 кандидати наук, доцентів.

За кваліфікаційними рівнями «бакалавр», «спеціаліст», «магістр» на денній та заочній формах навчання на факультеті навчаються 420 вітчизняних та 105 іноземних студентів.

Для забезпечення підготовки студентів за спеціальністю «Хімія» на високому навчальному, навчально-методичному, науковому рівнях, проведення фундаментальних та прикладних досліджень в Одеському національному університеті імені І. І. Мечникова спільно з Фізико-хімічним інститутом ім. О. В. Богатського НАН України з 1997 р. працює хіміко-фармацевтичний навчально-науково-виробничий комплекс подвійного підпорядкування (спільний наказ Міністерства освіти та Національної академії наук України № 382 від 27.10.97 р., № 257 від 6.11.97 р.). Науковий керівник комплексу та завідувач кафедри фармацевтичної хімії — академік НАН України, д. х. н. С. А. Андронаті.

Науковою базою підготовки бакалаврів, спеціалістів і магістрів на факультеті є також проблемні науково-дослідні лабораторії: ПНДЛПЕ — 2 (проблемна лабораторія паливних елементів — завідувач доцент Макордей Ф. В.) та ПНДЛ — 5 (проблемна лабораторія синтезу лікарських препаратів — завідувач професор Б. М. Галкін.).

Наукові досягнення вчених факультету знайшли всеукраїнське та міжнародне визнання.

На факультеті існують три наукові школи:

— професора Скрильова Л. Д. (засновник школи), теперішній керівник — професор Сазонова В. Ф. «Фізико-хімічні основи флотаційних методів очистки стічних вод промислових підприємств від істинно- і колоїдно-розчинених речовин»;

— професора Ракитської Т. Л. «Екологічний каталіз»;

— професора Сейфулліної І. Й. «Координаційна хімія р-та d-металів з оксиген-, нітроген- та сульфурвміщуючими органічними молекулами»;

Активно функціонує аспірантура. Щорічно в аспірантурі навчаються 20–25 аспірантів. З 1991 року захищено 64 кандидатських та 14 докторських дисертацій.

Наукові дослідження в підрозділах факультету проводяться за такими науковими напрямками:

- дослідження впливу реакцій кислотно-основної природи на формування процесів взаємодії в гомогенних та гетерогенних системах;
- розробка фізико-хімічних основ вибіркості сорбційного вилучення та визначення мікрокількостей неорганічних та органічних речовин;
- комплексні фтор кислоти (HF , H_2SiF_6 , HBF_4) у кислотно-основних реакціях з азотовмісними органічними основами;
- особливості атомно-абсорбційного та атомно(молекулярно)-емісійного визначення мікрокількостей елементів у промислових матеріалах та об'єктах, навколишньому середовищі;
- розробка нових технологій вивчення основ хімічного аналізу в спеціалізованих середніх та вищих навчальних закладах;
- координаційна хімія германію з органічними молекулами: комплексоутворення GeCl_4 з арилгідразонами гідразидів заміщених бензойних та піридинкарбонових кислот; однорідно- та різнометальні комплексонати германію; розробка матеріалів нової техніки та синтез біологічно активних речовин;
- металохелати купруму (II), кобальту (II), нікелю (II) з різними гуанідинами, гуанізонами та з продуктами конденсації похідних амінонафталіну та ароматичних альдегідів; синтез, будова та властивості комплексів кобальту (II, III) з похідними дитіокарбамінових кислот;
- фундаментальні дослідження в галузі металокомплексного каталізу знешкодження високотоксичних газоподібних речовин неорганічного походження;
- розробка наукових основ захисту навколишнього середовища в Південно-українському регіоні;
- синтез, склад, будова і реакційна здатність комплексних сполук з органічними — та ацидолігандами;
- дослідження механізму ініціювання радикальної полімеризації d-дикетонатами металів на основі застосування нових макроініціаторів.;
- дослідження напрямків синтезу, хімічних та спектральних властивостей похідних нафталіміду;
- розробка стратегії спрямованого синтезу високоефективних психотропних агентів, інгібіторів агрегації тромбоцитів, протівірусних препаратів і індукторів інтерферонів.
- вивчення фармакологічних властивостей, біотрансформації, фармакокінетики і біодоступності синтезованих препаратів;
- розробка і вивчення фармакологічних властивостей і біодоступності трансдермальних лікарських форм з високоефективними біологічно активними сполуками;
- пошук нових методів біофармацевтичного аналізу лікарських препаратів;
- розробка нових лікарських препаратів на основі спрямованої модифікації ферментних препаратів і алергенів;
- експериментальне і теоретичне (термодинамічне) вивчення поверхневих явищ, хімічних та фазових рівноваг, закономірностей розподілу речовин між двома рідинами у процесах флотаційного і флотоекстракційного вилучення іонів важких металів з розбавлених розчинів;
- розробка колоїдно-хімічної та адсорбційно-міцелярної моделей іонної флотації;
- експериментальне та теоретичне вивчення міцелоутворення, будови та властивостей змішаних поверхневих плівок у бінарних сумішах поверхнево-

активних речовин (ПАР) у процесах їх вилучення з розчинів методами пінного фракціонування, осаджувальної флотації та флотації з носієм;

- розробка фізико-хімічних основ флотаційного та адсорбційного вилучення тонкоемультгованих екстрагентів, нафтопродуктів, рослинних та мінеральних мастил;

- розробка нових та удосконалення існуючих методів вилучення барвників різної природи з розбавлених розчинів. Визначення будови продуктів взаємодії барвників з ПАР методом комп'ютерного моделювання;

- розробка типових технологій очистки стічних вод від іонів важких металів, поверхнево-активних речовин, нафтопродуктів, барвників;

- розробка, дослідження вуглецево-графітових, металоксидних та метал-органічних комплексів для ХДС;

- електроодні матеріали метало-гідридних та нікель-кобальтових акумуляторів;

- фізико-хімічні властивості електродів первинних і вторинних ХДС без використання в них дорогоцінних та дефіцитних матеріалів;

- виявлення фундаментальних колоїдно-хімічних властивостей ПАВ, сумішей ПАВ в розбавлених водних розчинах і методів їх вилучення;

- синтез, властивості та біологічна активність мезо-заміщених порфіринів та їх комплексів;

- синтез, властивості та анксиолітична активність фталімідо- та нафталімідо-похідних піперазина;

- синтез азотистих мезо-гетероциклів, похідних хінолінів, хіноксалінів та хіназолінів.

Колектив факультету проводить наукові дослідження більш ніж за десятима держбюджетними темами, у виконанні яких беруть участь 9 докторів та 52 кандидати наук. За результатами досліджень щороку публікується біля 200 наукових робіт у вітчизняних та закордонних періодичних виданнях.

З 1994 р. на базі факультету проведено 16 конференцій різного рівня, основні серед них:

“Вопросы сертификации, контроля качества веществ, материалов и оценки состояния окружающей среды” (г. Одесса, 10–13 октября 1994 г.); “Методы спектрального анализа и хроматографии у сертификации, контролю якості харчових, сільськогосподарських продуктів та стану навколишнього середовища” (м. Одеса, 16–20 вересня 1996 р.); “Методы спектрального анализа в контроле качества цветных и черных металлов и сплавов” (г. Одесса, 9–11 сентября 1997 г.); “Методы спектрального анализа и хроматографии в сертификации, контроле качества пищевых, сельскохозяйственных продуктов и оценке состояния окружающей среды” (г. Одесса, 8–11 сентября, 1998 г.); “Analytical russian-german-ukrainian symposia (ARGUS) — Російсько-українсько-німецький симпозіум з аналітичної хімії (м. Одеса, 29 серпня — 2 вересня 1999 р.); “Современные методы анализа в контроле качества продукции промышленного производства, экологии и токсикологии” (г. Одесса, 28–31 августа, 2000 г.); “I Black Sea Basin Conference on Analytical Chemistry” — “I Міжнародна конференція з аналітичної хімії країн басейну Чорного моря” (BVCAC-1) (м. Одеса, 11–15 вересня 2001 р.); “Современные методы контроля качества и безопасности веществ и материалов. Вопросы методологии, профессионального тестирования и аккредитации испытательных лабораторий” (г. Одесса, 8–11 сентября 2003 г.); “II Black Sea Basin Conference on Analytical Chemistry” — “2-а Міжнародна конференція з аналітичної хімії країн

басейну Чорного моря” (BBCAC-1) September 14–17, 2003, Sile-Istanbul, Turkey; науково-методична конференція “Досягнення та перспективи розвитку хімічної освіти та науки Півдня України”; наукова конференція, присвячена 70-річчю заснування хімічного факультету Одеського національного університету ім. І. І. Мечникова (м. Одеса, вересень 2003 р.); “Качество и безопасность. Вопросы методологии и метрологии химического анализа”, 16–19 ноября 2004 г., Одесса; Міжнародна конференція студентів та аспірантів, присвячена 75-річчю від дня народження академіка О. В. Богатського “Сучасні напрямки розвитку хімії”; IX Международная конференция «Олигомеры – 2005» (г. Одесса, 13 – 16.06.2005); Международная конференция — школа «Коллоидные системы. Свойства, материалы, применение (г. Одесса, 29.08 – 1.09.2006); XXIII Международная Чугаевская конференция по координационной химии (г. Одесса, 4–7.06.2007).



Доцент В. В. Менчук — декан факультету з 2004 року

Активну участь в організації та проведенні науково-дослідної роботи серед молодих учених та студентів бере Рада молодих вчених і студентів (голова А. Ф. Тимчук — доцент кафедри фізичної та колоїдної хімії).

На факультеті видається збірник наукових праць, який визнаний ВАК України фаховим — “Вісник Одеського національного університету ім. І. І. Мечникова. Серія “Хімія”.

Активну участь у проведенні наукових досліджень приймають студенти факультету. Багато з них виступали з доповідями на всеукраїнських та міжнародних наукових конференціях, є авторами наукових статей, отримали дипломи на курсах студентських наукових робіт. Так в 2007 році разом зі студентами опубліковано близько 50 наукових праць.

Колектив факультету підтримує тісні наукові зв’язки з університетами і науково-дослідними закладами багатьох держав світу — Росії, США, Туреччини, Беларусі, Польщі, Казахстану та ін.

Сьогодні, напередодні визначної дати в нашому житті — 75-річчя від дня заснування хімічного факультету, колектив факультету головну увагу приділяє вдосконаленню навчального процесу, підвищенню рівня наукових досліджень, забезпеченню лабораторії сучасними приладами, поліпшенню умов праці викладачів та співробітників. Ми з оптимізмом і найкращими сподіваннями дивимось

у майбутнє та бачимо наш факультет в авангарді природничих факультетів класичних університетів України.

ПІДРОЗДІЛИ ФАКУЛЬТЕТУ

Кафедра фізичної та колоїдної хімії

Кафедру засновано 1917 р. З лютого 1999 р. кафедру очолює доктор хімічних наук, професор Валентина Федорівна Сазонова.

Кількість викладачів: усього 9, у тому числі 2 доктори наук, професори; 6 кандидатів наук, доцентів; 1 асистент.

Персональний склад викладачів:

В. Ф. Сазонова, зав. кафедри, д-р хім. наук, професор.

О. О. Стрельцова, д-р хім. наук, професор.

В. В. Менчук, канд. хім. наук, доцент.

Л. О. Сінькова, канд. хім. наук, доцент.

О. М. Пурич, канд. хім. наук, доцент.

О. В. Перлова, канд. хім. наук, доцент.

Л. М. Солдаткіна, канд. хім. наук, доцент.

А. Ф. Тимчук, канд. хім. наук, доцент.

М. А. Кожемяк, асистент.

Персональний склад учбово-допоміжного персоналу:

Т.З. Охіна, зав. лабораторії.

В.П. Вдовиченко, інженер.

І.В. Бундєва, хімік.

О.Х. Ткаченко, інженер.

В.В. Півнева, інженер.

О.В. Драна, інженер

В.В. Назаренко, інженер.

До складу кафедри входить її філія у середній школі № 8 Малиновського району м. Одеси.

У період 1991–2008 рр. кафедрою започатковано читання таких нових навчальних курсів: “Хімія навколишнього середовища (водний басейн)”, “Структура води та водних розчинів електролітів”, “Поверхнево-активні речовини: властивості та використання”, “Адсорбція та адсорбційні процеси у вирішенні проблеми охорони навколишнього середовища”, “Фізико-хімія тонких плівок. Електроповерхневі явища”, “Фізико-хімічні основи флотаційної очистки екологічно небезпечних стічних вод”, “Колоїдно-хімічні основи технології лікарських форм”, “Колоїдна хімія нафти і нафтопродуктів”.

Кафедра забезпечує спеціальність “Хімія” та спеціалізацію “Фармацевтична хімія” — на хімічному факультеті; спеціальність “Біологія”, в тому числі спеціалізацію “Мікробіологія” — на біологічному факультеті; спеціальність “Геологія”, в тому числі спеціалізації “Морська геологія” та “Інженерна геологія” — на геолого-географічному факультеті.

Протягом 1991–2008 рр. на кафедрі підготовлено і видано 4 навчальні посібники з грифом МОН України: Скрильов Л. Д., Сазонова В. Ф. Колоїдно-хімічні основи захисту навколишнього середовища від йонів важких металів. Іонна флотація (1992); Сінькова Л. О. Розчини (1994); Солдаткіна Л. М., Пурич О. М. Фізичні методи дослідження в хімії (1998); Стрельцова О. О. Будова речовини

(2001). Крім того, за вказаний період членами кафедри без грифу МОН України видано 6 конспектів лекцій, 1 монографію і 33 методичних розробок, контрольних завдань, збірок задач.



Зав. кафедри доктор хім. наук, професор В. Ф. Сазонова

У період з 1991 по 2007 р. аспірантуру закінчили: О. В. Перлова (1991), Пенья Прието Луїс Едуардо (1991), О. В. Нілова (1992), А. Ф. Тимчук (1993), В. П. Вдовіченко (1995), Г. М. Вовкодав (Колтикова) (1998), М. А. Кожемяк (2001), С. В. Коломієць (2001), О. О. Хромишева (2001), О. В. Волювач (2003), М. Г. Бельдій (2004).

Захистили:

а) докторські дисертації: Сазонова В. Ф. Фізико-хімічні основи процесу флотаційного виділення іонів важких металів (1995); Стрельцова О. О. Фізико-хімічні основи процесу флотаційного виділення поверхнево-активних речовин з розбавлених розчинів та стічних вод (1997);

б) кандидатські дисертації: Пенья Прието Луїс Едуардо. Фізико-хімічні основи флотаційного виділення іонів свинцю (1992), Нілова О. В. Фторсодержащие ПАВ как флотационные собиратели ионов урана, тория и лантана (1993), Солдаткіна Л. М. Колоїдно-хімічні основи флотаційного вилучення ПАР (1993), Перлова О. В. Фізико-хімічні закономірності процесу флотаційного вилучення іонів торію (1994), Тимчук А. Ф. Фізико-хімічні основи флотоекстракційного вилучення ПАР (1999), Вовкодав (Колтикова) Г. М. Фізико-хімічні основи флотаційного вилучення з води іонів цинку, нікелю та міді (2000), Небеснова Т. В. Колоїдно-хімічні закономірності флотації тонкоемільгованих органічних речовин (2002), Волювач О. В. «Колоїдно-хімічні закономірності вилучення солей гексадецилпіридинію із водних розчинів» (2006), Хромишева О. О. «Вилучення іоногенних поверхнево-активних речовин із водних розчинів методом осаджувальної флотації та сорбційної мікрофлотації» (2008).

Наукова школа: "Розробка фізико-хімічних основ флотаційних методів очищення стічних вод промислових підприємств від істинно- і колоїдно-розчинених речовин".

У науковій роботі беруть участь усі викладачі кафедри — 2 доктори хімічних наук, професори, 6 кандидатів наук, доцентів, 1 асистент, 3 аспіранти кафедри. Крім того, безпосередньо за тематикою наукової школи працюють 2 наукові співробітники і 3 викладачів інших вузів, з них 2 кандидати наук.

Напрями наукових досліджень: “Розробка теоретичних основ концентрування іонів важких металів з розбавлених розчинів методом осаджувальної флоатації та флотоекстракції”; “Розробка теоретичних основ вилучення екстрагентів та барвників методами флоатації, флотоекстракції, флотокоагуляції”; “Розробка теоретичних основ вилучення із розбавлених розчинів сумішей ПАР методами пінного фракціонування та флотофлокуляції і виявлення фундаментальних колоїдно-хімічних властивостей ПАР”.

Протягом 1991–2007 рр. виконано 6 наукових проектів: “Розробка технологій флоатаційної очистки стічних вод гальванічних виробництв” (1992–1994, держбюджетний); “Розробка колоїдно-хімічних основ захисту навколишнього середовища від ПАР” (1995–1997, держбюджетний); “Розробка наукових основ по контролю за станом та захистом навколишнього середовища Південного регіону України” (1998–2000, держбюджетний); “Теоретичні основи хімічних методів захисту навколишнього середовища” (2001–2003, держбюджетний); “Розробка теорії флоатаційних і адсорбційних методів концентрування речовин молекулярного і колоїдного ступеня дисперсності” (1999–2003, кафедральний); “Розробка нових та удосконалення існуючих методів вилучення токсичних та цінних компонентів розчинів” (2005–2009, кафедральний). Отримано грант Соросівського доцента міжнародної Соросівської програми освіти в галузі точних наук (ISSEP) міжнародного фонду “Відродження” (канд. хім. наук, доц. Л. О. Сінькова), 2 стипендії Кабінету міністрів (канд. хім. наук, доц. Л.М. Солдаткіна, канд. хім. наук, доц. А.Ф. Тимчук).

За останні п’ять років було опубліковано 40 статей у провідних фахових виданнях, 4 наукові розробки, 64 тез доповідей на міжнародних, всеукраїнських та регіональних конференціях, отримано 4 патенти.

Протягом 1991–2007 рр. членами кафедри представлено 125 доповідей на міжнародних, всеукраїнських та регіональних наукових конференціях.

У 1991 р. на ВДНГ (2 срібні медалі) та у 1999 р. на конкурсі природоохоронних проектів Управління екологічної безпеки виконавчого комітету Одеської міської ради (подяка) було представлено 4 експонати технологічних схем дільниць флоатаційної очистки стічних вод гальванічних виробництв від іонів важких металів та їх апаратурне оформлення.

Основні результати фундаментальних досліджень: створені нові ефективні способи вилучення цінних та токсичних компонентів розчинів, які поєднують елементи флоатації (основний процес), сорбції, екстракції. Опрацьована гетерокоагуляційна модель флоатаційного вилучення тонкоемільгованих органічних рідин.

Розроблено теоретичні основи вилучення із розбавлених розчинів сумішей ПАР методами осаджувальної флоатації та пінного фракціонування. Виявлено ряд фундаментальних колоїдно-хімічних властивостей ПАР (міцелярної структури та специфічних взаємодій ПАР у водних розчинах їх бінарних сумішей).

Впровадження результатів прикладних досліджень: технологічні схеми дільниць флоатаційної очистки стічних вод гальванічних виробництв та їх апаратурне оформлення впроваджено на підприємствах різного профілю України та Росії (ВО “Чернівцілегмаш”, ВО “Епсилон” (м. Одеса), Одеський завод радіаль-

но-свердильних верстатів, НВО “Контактор” (м. Ульяновськ, Росія) та ін.). Розроблені кафедрою мобільна флотаційна установка і технологія її експлуатації, які призначені для очистки від нафтопродуктів розчинів, що утворюються при очистці танків, впроваджені (1995) на СП “Судосервіс” (Іллічівський судноремонтний завод). Наукова розробка кафедри “Спосіб очистки стічних вод промислових підприємств від поверхнево-активних речовин методом пінного фракціонування” впроваджена на Мелітопольському заводі лаків і фарб для очистки стічних вод від ПАР (2004).

Щороку в науковій роботі кафедри беруть участь 18–20 студентів. За останні п’ять років за участю студентів опубліковано 4 статті, 12 тез доповідей.

Міжнародна діяльність кафедри — це: участь викладачів кафедри в роботі наукових конференцій, які проводились у зарубіжних країнах: Росії (к. х. н., доц. О. В. Перлова, 2002; к. х. н., доц. А. Ф. Тимчук, 2002; д. х. н., проф. В. Ф. Сазонова, 2005), Білорусі (д. х. н., проф. В. Ф. Сазонова, 2003), Польщі (ас. М. А. Кожемяк, 2003, 2007).

Кафедра аналітичної хімії

На цей час кількість працівників кафедри усіх категорій складається з 21 співробітника.

Персональний склад викладачів:

Олександр Миколайович Чеботарьов, зав. кафедри, канд. хім. наук, доцент

Олександр Миколайович Захарія, канд. хім. наук, доцент

Наталія Михайлівна Малахова, канд. хім. наук, доцент

Тетяна Михайлівна Щербакова, канд. хім. наук, доцент

Сергій Васильович Топоров, канд. хім. наук, доцент

Руслан Євгенович Хома, канд. хім. наук, доцент

Олена Михайлівна Рахлицька, доцент

Олена Михайлівна Гузенко, асистент

Анна Олександрівна Головка, асистент

Персональний склад учбово-допоміжного персоналу:

Леонід Тимофійович Осадчий, зав. лабораторії

Зоя Іванівна Деміховська, інж. I категорії

Інна Іванівна Трокай, інж. I категорії

Анастасія Георгіївна Ковальова, ст. лаборант

Надія Василівна Крисько, ст. лаборант

Тетяна Римівна Волкова, ст. лаборант

Світлана Миколаївна Іванова, ст. лаборант

Науково-дослідний персонал:

Галина Федорівна Танцюра, ст. наук. співр., канд. хім. наук, доцент

Наталія Сергіївна Снігова, мол. наук. співр.

Ірина Сергіївна Єфімова, аспірант

Олена Валеріївна Деревянко, аспірант

Ольга Вікторівна Усата, аспірант

При кафедрі функціонує аспірантура за спеціальностями:

02.00.01. — неорганічна хімія

02.00.02. — аналітична хімія

За період 1987–2001 роки аспірантами і викладачами кафедри захищено 9 кандидатських дисертацій:

1) Екбаль Абдуль Карім Халіфа — аспірант (Ірак), 1987 р., наук. керівник, доц. Танцюра Г. Ф.

2) Нгуєн Данг Дик — аспірант (В'єтнам), 1989 р., наук. керівник, доц. Чеботарьов О. М.

3) Світлана Володимирівна Качан — аспірант-цільовик, 1991 р., наук. керівник, доц. Чеботарьов О. М.

4) Сергій Васильович Топоров — викладач, 1992 р., наук. керівник, доц. Оленович Н. Л.

5) Моханд Шериф Буктіт — аспірант (Алжир), 1994 р., наук. керівники, доц. Чеботарьов О. М., доц. Захарія О. М.

6) Тетяна Михайлівна Щербакова — викладач, 1998 р., наук. керівник, доц. Чеботарьов О. М.

7) Кирило Леонідович Шафран — аспірант, 1998 р., наук. керівник, доц. Чеботарьов О. М.

8) Марина Володимирівна Шестакова — викладач, 2001 р., наук. керівник, доц. Чеботарьов О. М.

9) Тетяна Миколаївна Ковальчук — аспірант, 2001 р., наук. керівник, доц. Чеботарьов О. М.

На цей час, підготовлені і знаходяться на стадії оформлення докторська дисертація О. М. Чеботарьова, кандидатські дисертації викладачів кафедри О. М. Рахлицької, О. М. Гузенко.



Зав. кафедри кандидат хім. наук, доцент О. М. Чеботарьов

На сьогоднішній день кафедра читає загальні дисципліни для студентів хімічного факультету за курсами “Аналітична хімія”, “Аналітична хімія навколишнього середовища”, “Статистичні методи обробки результатів хімічного аналізу”, а також спеціальні курси: “Основи наукових досліджень”, “Методи концентрування та розділення речовин”, “Хроматографічні методи аналізу”, “Методи аналізу органічних речовин”, “Комплексні сполуки в хімічному аналізі”, “Хіміко-токсикологічний аналіз”, “Аналітичні методи контролю якості лікарських форм”, “Хімічний аналіз лікарських рослин”, “Фізико-хімічні методи аналізу”, “Органічні реагенти в аналітичній хімії”, “Основи стандартизації та сертифікації”, “Сорбційно-спектроскопічні та тест-методи в хімічному аналізі”, “Сучасні

проблеми хімії”, “Методи інтенсифікації навчально-виховного процесу у середніх та вищих навчальних закладах”. Також для студентів біологічного, геолого-географічного факультетів читаються загальні курси з аналітичної хімії. Читання більшої частини спецкурсів започатковано у період 1991–2007 рр. Всі основні та спеціальні лабораторні практикуми забезпечені методичними вказівками та посібниками, які розроблені викладачами кафедри. За період 2000–2008 рр. розроблено і видано 20 учбово-методичних вказівок і посібників, з яких 10 — за кредитно-модульною системою навчання.

У науковій роботі беруть участь усі співробітники кафедри і студенти молодших та старших курсів, які спеціалізуються по кафедрі аналітичної хімії в рамках виконання кваліфікаційних і дипломних робіт, а також магістерських дисертацій. За період 2000–2008 рр. кафедра підготувала 76 фахівців з аналітичної хімії, з них: 48 магістрів та 28 спеціалістів. Щорічно на звітній науковій студентській конференції ОНУ імені І. І. Мечникова з науковими доповідями виступають 2–3 студенти, які спеціалізуються по кафедрі. Як правило, такі студенти є співавторами статей та тез доповідей наукових конференцій різного рівня. Викладачами та співробітниками кафедри ведеться постійна учбово-методична і наукова робота зі школярами м. Одеси та області в рамках Малої академії наук, а також при підготовці учасників Олімпіад з хімії різного рівня. Для учнів Рішльєвського ліцею, ЗОС шкіл № 117 і № 51 читаються лекції та проводяться практикуми в лабораторіях кафедри.

Протягом 2000–2008 рр. колектив кафедри працював за такими науковими напрямками:

1. Дослідження впливу реакцій кислотно-основної природи на формування процесів взаємодії в гомогенних та гетерогенних системах.
2. Розробка фізико-хімічних основ вибіркової сорбційної вилучення та визначення мікрокількостей неорганічних та органічних речовин.
3. Комплексні фторокислоти (HF , H_2SiF_6 , HBF_4) у кислотно-основних реакціях з азотовмісними органічними основами.
4. Особливості атомно-абсорбційного та атомно (молекулярно)-емісійного визначення мікрокількостей елементів у промислових матеріалах та об'єктах навколишнього середовища.
5. Фізико-хімічні основи використання окислювально-відновних реакцій в селективних тест-методах визначення деяких металів у вищих ступенях окислення.
6. Розробка нових технологій вивчення основ хімічного аналізу в спеціалізованих середніх та вищих навчальних закладах.

На протязі останніх десяти років, виконувались декілька госпдоговірних тем: “Синтез, будова і стабілізуючі властивості метавинної кислоти”, “Визначення деяких показників якості метавинної кислоти та виготовлення її зразків”, “Вивчення інгібуючої здатності на кристалізацію винного каменю високоетерифікованою метавинною кислотою” з щорічним фінансуванням в об'ємах 25–30 тис. грн.

По результатам науково-дослідної роботи за період 2000–2008 рр. співробітниками кафедри опубліковано в фахових виданнях 154 наукових публікацій, з них 72 статті, 77 тез та 5 патентів.

Про багатогранність та різноманітність наукових інтересів кафедри свідчить перелік деяких міжнародних наукових конгресів, конференцій, в яких брали участь співробітники кафедри за останнє десятиріччя: International Congress on

Analytical Chemistry (1997, Moscow); Международная конференция “Пайка в создании изделий современной техники” (1997, Москва); X Симпозиум по химии неорганических фторидов “Фторидные материалы” (1998, Москва); III и V Всероссийские конференции “ЭКОАНАЛИТИКА” с международным участием (1998, Краснодар; 2003, Санкт-Петербург); An International Conference on Silica Science and Technology “SILICA 98” (1998, Mulhouse, France); VII Всероссийская конференция “Органические реагенты в аналитической химии” (1999, Саратов); An International Conference “ARGUS-99” (1999, Odessa); 4th European Furnace Symposium (2000, Tatras-Podbanské, Slovakia); XVth, XVIth Slovak Spectroscopic Conferences (2000, Tatras-Podbanské; 2002, Košice); The Second West Ukrainian Symposium on Adsorption & Chromatography (2000, Lviv); V Ukrainian-Polish Symposium “Theoretical and Experimental Studies of Interfacial Phenomena and Their Technological Applications” (2000, Odessa); XX, XXI, XXII, XXIII Международная Чугаевская конференция по координационной химии (2001, Ростов-на-Дону; 2003, Киев; 2005, Кишинеу, 2007, Одесса); 1st Black Sea Basin Conference on Analytical Chemistry (2001, Odessa); International Conference “Functionalized Materials: Synthesis, Properties and Application” (2002, Kyiv); Международный форум “Аналитика и аналитики” (2003, 2008, Воронеж); XVI European Chemistry at Interfaces Conference (2003, Vladimir); Всеукраїнська конференція з аналітичної хімії за міжнародною участю (1995, Київ; 1998, Ужгород; 2000, Харків); VIII Українська конференція з аналітичної хімії (2008, Одеса); XIV, XV, XVI, XVII Українські конференції з неорганічної хімії за міжнародною участю (1996, Київ; 2001, Київ; 2004, Ужгород; 2008, Львів); Analytical chemistry and chemical analysis (AC&CA-05) (2005, Kyiv); III International conference on colloid chemistry and physicochemical mechanics (2008, Moscow); Також на щорічних Сесіях Наукової Ради з проблеми “Аналітична хімія” НАН України кафедра звітує про найбільш вагомі наукові досягнення.

Результати наукових досліджень публікуються, крім українських наукових видань, у фахових виданнях країн СНД та Європи:

1. Talanta
2. Journal of the Institute of Science and Technology of Balikesir University
3. Журнал аналитической химии
4. Журнал неорганической химии
5. Журнал прикладной химии
6. Журнал структурной химии
7. Координационная химия
8. Известия ВУЗов. Химия и химическая технология
9. Украинский химический журнал
10. Химия и технология воды
11. Вопросы химии и химической технологии
12. Вісник Одеського національного університету
13. Вісник Харківського національного університету
14. Вісник Ужгородського національного університету
15. Труды Одесского политехнического университета
16. Причерноморский экологический бюллетень
17. Хімія. Шкільний світ
18. Наша школа

Кафедра здійснює науково-практичні зв'язки з науковими установами і вищими навчальними закладами. В рамках університетсько-академічного комплексу

“Одеський національний університет імені І. І. Мечникова — Фізико-хімічний інститут ім. О.В. Богатського НАН України”; за договором про науково-технічне співробітництво з інститутом електрозварювання імені Є. О. Патона (м. Київ); Київським національним університетом імені Тараса Шевченка (м. Київ); Українським державним морським технічним університетом імені адмірала Макарова (м. Миколаїв); Одеським національним морським університетом (м. Одеса). Міжнародні наукові зв'язки існують на рівні міжнародних конгресів, симпозіумів, конференцій. Виконується науково-дослідна робота з Університетом м. Бурса (Туреччина) по спільній програмі удосконалення методів атомно-абсорбційного визначення важких металів в об'єктах навколишнього середовища: природних водах, ґрунтах, донних осадах, матеріалах рослинного та тваринного походження за допомогою нетрадиційних пристроїв атомізації. На протязі 2000—2008 рр. проводиться робота по розширенню міжнародного співробітництва в науково-дослідній роботі кафедри, в рамках співтовариства EURASHEM, EURACHEM-Україна і EURAMET, в тому числі в галузі університетської освіти, професійного тестування фахівців для випробувальних хіміко-аналітичних лабораторій.

Кафедра неорганічної хімії та хімічної екології

Таку назву кафедра здобула при об'єднанні у 1986 р. кафедр неорганічної хімії (заснована у 1933 р.) та хімічних методів захисту навколишнього середовища (заснована у 1973 р.). З 2001 р. і дотепер кафедрою керує доктор хімічних наук, професор, академік Академії інженерних наук України Тетяна Леонідівна Ракитська.

Кількість викладачів: усього 10, в тому числі 1 доктор наук, професор; 6 кандидатів наук, доцентів; з них один — сумісник, 3 старші викладачі.

Персональний склад викладачів:

Т. Л. Ракитська, зав. каф., д-р хім. наук, професор.

Г. П. Сохраненко, канд. хім. наук, доцент.

М. І. Гавриленко, канд. техн. наук, доцент.

Т. В. Кокшарова, канд. хім. наук, доцент.

С. В. Курандо, канд. хім. наук, доцент.

Л. А. Раскола, канд. хім. наук, доцент.

Л. В. Короєва, канд. хім. наук, доцент.

Н. А. Мішаріна, ст. викладач.

А. С. Труба, ст. викладач.

Т. О. Кіосе, ст. викладач.

Учбово-допоміжний персонал: Діордієнко Л. М. (зав. лабораторії), Буданова Н. О., Бугайова І. В., Султан Т. А., Ракитський О. С., Макаровська Н. Й.

У період 1991—2007 рр. кафедрою започатковано читання таких нових курсів: “Неорганічна хімія (Теоретичні основи хімії. Хімія елементів)”; “Основи хімічної технології”; “Інформатика”; “Квантова хімія”; “Хімія навколишнього середовища”; “Основи екології”; “Основи наукових досліджень”; “Фізико-хімічні основи уловлення та утилізації газоподібних токсичних речовин”; “Екологічний каталіз”; “Фізико-хімічні методи дослідження сорбентів, продуктів сорбції та регенерації”; “Процеси і апарати пилегазоуловлення”; “Методи контролю забруднення атмосфери та відходящих газів промислових підприємств”; “Методика викладання хімії”; “Синтез та очистка неорганічних сполук”; “Хімічний експеримент в шкільному курсі з неорганічної хімії”; “Синтез, будова і реакційна

здатність координаційних сполук”; “Моніторинг навколишнього середовища”; “Хемосорбенти. Носії металокомплексних каталізаторів”.



Зав. кафедри доктор хім. наук, професор Т. Л. Ракитська

Кафедра забезпечує підготовку спеціалістів та магістрів на педагогічному відділенні; викладає для вітчизняних та іноземних студентів фармацевтичної спеціалізації.

Протягом 1991–2004 років на кафедрі підготовлено і видано 7 навчальних посібників з грифом МОН України: Т. Л. Ракитська “Неорганическая химия. Теоретические основы химии” (1992); Т. Л. Ракитська “Загальна хімія. Розчини та реакції у водних розчинах” (1994); Т. Л. Ракитська “Семінарські заняття із загальної хімії” (1994); Т. Л. Ракитська “Общая химия” (1995); Т. Л. Ракитська “Загальна хімія” (2000); Т. Л. Ракитська, В. І. Нікітін “Семінарські заняття із загальної хімії” (2000); І. Й. Сейфулліна, Т. В. Кокшарова “Загальна хімія” (2000). Крім того, за вказаний період членами кафедри видано 40 методичних розробок.

У період 2005–2007 рр. розроблені та видані науково-методичні комплекси організації учбового процесу за кредитно-модульною системою з фундаментальних дисциплін:

- неорганічна хімія (Т. Л. Ракитська, Г. П. Сохраненко, Т. В. Кокшарова, С. В. Курандо, Л. А. Раскола, А. С. Труба, Н. А. Мішаріна);
- хімічна технологія (М. І. Гавриленко, Л. В. Короева);
- квантова хімія (С. В. Курандо, Т. Л. Ракитська, Ф. В. Макордей);
- екологія (Л. А. Раскола)

У період з 1991 по 2007 р. аспірантуру закінчили: А. Рамадан, С. В. Курандо, О. А. Москаленко, О. Ю. Бандурко, Т. Д. Редько, Н. М. Абрамова, І. Є. Малєєв, Л. А. Раскола, Р. Є. Хома, Н. В. Литвиненко, А. С. Труба, Т. О. Кіусе.

Захистили кандидатські дисертації: Рамадан А. Синтез и физико-химическое исследование продуктов взаимодействия оксида серы(IV) с ароматическими и гетероциклическими азотсодержащими основаниями (1994); Курандо С. В. Координаційні сполуки оксидів сірки(IV) та сірки(VI) з азотовмісними органічними основами (1995); Москаленко О. А. Регулируемый воздушный эжектор для

фильтр-вентиляционных установок (1991); Бандурко О. Ю. Розробка нанесених на вуглецеві матеріали каталізаторів розкладу озону (1997); Редько Т. Д. Нанесені на вуглецеві матеріали каталізатори окиснення фосфіну на основі ацидокомплексів міді(II) (1997); Раскола Л. А. Реакції розкладу озону нанесеними на пористі носії комплексами Co(II), Cu(II) і Mn(II) (2005); Хома Р. Є.. “Кислотно-основна взаємодія діоксиду сульфуру з водними розчинами амідів (2005 р.).

Викладачі та аспіранти кафедри отримали 6 грантів: проф. Т. Л. Ракитська – грант Міжнародної науково-освітньої програми для вчених і викладачів № OSU0831159 (1998); доц. Г. П. Сохраненко – гранти Соросівського доцента № APU073101 (1995), № APU053096 (1997); доц. О. Ю. Бандурко – грант Соросівського аспіранта № PSU 053010 ISSEP (1995), асистент Труба А. С. – грант оргкомітету Міжнародної школи “Функціоналізовані матеріали” (2002); ст. викладач Л. А. Раскола – грант від організаційного комітету “XXXVth International Conference in Coordination Chemistry” (Heidelberg, 2002).

У науковій роботі бере участь весь викладацький склад кафедри – 1 академік Академії інженерних наук України, д-р хім. наук, професор, 6 кандидатів наук, доцентів, 3 старші викладачі, аспірант. В межах науково-дослідницького сектора – 1 д-р хім. наук, 1 канд. техн. наук (за сумісництвом), 1 канд. хім. наук, старший науковий співробітник, науковий співробітник (за сумісництвом).

На кафедрі діє наукова школа “Екологічний каталіз: Фізико-хімічні основи розробки низькотемпературної очистки повітря від газоподібних токсичних сполук” (засновник і науковий керівник проф. Т. Л. Ракитська). Напрями наукових досліджень:

- фундаментальні дослідження в галузі металокомплексного каталізу знешкодження високотоксичних газоподібних речовин неорганічного походження;

- синтез, склад, будова і реакційна здатність комплексних сполук з органічними та ацидолігандами.

За 1991–2007 рр. виконано 4 держбюджетні теми (наук. керівник – проф. Т. Л. Ракитська), з них 2 кафедральні. У 2004 р. завершена держбюджетна тема без фінансування: “Фізико-хімічні основи розробки низькотемпературних антиозонантів на базі закріплених металокомплексних сполук” (наук. керівник проф. Т. Л. Ракитська). Розпочато тему “Дослідження будови, реакційної та каталітичної активності координаційних сполук 3d-металів з ацидолігандами, аніонами та похідними їх конденсації” (2005–2009). У 2006 р. завершена фінансована держбюджетна тема “Теоретичні основи хімічних методів захисту навколишнього середовища від забруднення діоксидом сірки”. Заключний науковий звіт з цієї теми в Міністерстві Освіти та науки України був визнаний одним з найкращих. Найважливіший результат виконання комплексу теоретичних та прикладних досліджень є реалізація Одеським національним університетом ім. І. І. Мечникова, вперше за роки незалежності України, п’яти ліцензій на патенти України (Гавриленко М. І., Ракитська Т. Л., Шилов В. І., Баранов О. О., Менчук В. В.). У даний час (2007–2008) виконується держбюджетна науково-дослідна робота “Дослідження закономірностей окиснення монооксиду вуглецю в присутності низькотемпературних металокомплексних каталізаторів та розробка каталізатора для захисту органів дихання” з обсягом фінансування 100 тис. грн. на рік.

У 2004 р. кількість публікацій становила 24, з них 11 статей у провідних фахових вітчизняних та зарубіжних журналах, 12 тез доповідей, 1 патент України. Викладачі та аспіранти кафедри зробили 11 доповідей на міжнародних, націо-

нальних та регіональних конференціях. У 2005–2007 рр. Кількість публікацій становила 70, з них 1 монографія, 30 статей, решта — тези доповідей, патенти України.

Найбільш вагомі публікації в зарубіжних фахових журналах:

Catal. Today: — Catalysts for sanitary air cleaning from ozone (Rakitskaya T. L., Bandurko A. Yu., Ennan A. A., Paina V. Ya.);

— Kinetics and mechanism of low-temperature ozone decomposition by Co-ions adsorbed on silica (Rakitskaya T. L., Ennan A. A., Granatyuk I. V., Bandurko A. Yu., Balavoine G. G. A., Geletii Yu. V., Paina V. Ya.).

Advances in Environ. Research: — Low-temperature catalytic decomposition of ozone microconcentrations by carbon fibrous materials (Rakitskaya T. L., Bandurko A. Yu., Ennan A. A., Paina V. Ya., Litvinskaya V. V.)

Stud. Surf. Sci. Catal.: — Schiff bases containing metal complexes anchored on aerosil as catalysts of low-temperature ozone decomposition (Rakitskaya T. L., Golub A. A., Ennan A. A., Raskola L. A., Paina V. Ya., Bandurko A. Yu., Ped' L. L.)

Microporous and Mesoporous Mater.: — Carbon-fibrous-material-supported base catalysts of ozone decomposition (Rakitskaya T. L., Bandurko A. Yu., Ennan A. A., Paina V. Ya., Rakitskiy A. S.)

Кристаллография: — Синтез и кристаллическая структура комплекса $[\text{Co}_2(\text{никотинамид})_4(\text{C}_4\text{H}_9\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})]$ (Садиков Г. Г., Анцышкіна А. С., Кокшарова Т. В., Гриценко И. С., Сергиенко В. С.)

Координационная химия: — Координационные соединения кислых уратов 3d-металлов с 4-фенилсемикарбазидом (Кокшарова Т. В., Ярославская А. С., Полищук В. Е.)

— Синтез и характеристика нитропруссид-4-фенилсемикарбазидных комплексов 3d-металлов (Кокшарова Т. В., Стоянова И. В.)

Журнал общей химии — Координационные соединения валератов и бензоатов кобальта(II), никеля(II) и меди(II) с семикарбазидом (Кокшарова Т. В., Гриценко И. С., Стоянова И. В.)

— Взаимодействие диоксида серы с водными растворами амидов (Хома Р. Е., Гавриленко М. И., Никитин В. И.)

Журнал неорганической химии — Синтез и кристаллическая структура дибензоатодиаквабис(никотин-амид)никеля(II) (Кокшарова Т. В., Садиков Г. Г., Анцышкіна А. С., Гриценко И. С., Сергиенко В. С., Егорова О. А.)

Дослідження в галузі екологічного каталізу узагальнені у трьох монографіях: Т. Л. Ракитская, А. А. Эннан, В. Я. Паина “Катализаторы низкотемпературного окисления монооксида углерода” (1991); Т. Л. Ракитская, А. А. Эннан “Физико-химические основы очистки газов от фосфина и фосфора” (1992); Т. Л. Ракитская, А. А. Эннан, В. Я. Волкова “Низкотемпературная каталитическая очистка воздуха от монооксида углерода” (2005).

Основні результати фундаментальних досліджень: вперше встановлено кореляції між складом розчинених і закріплених на пористих носіях металокомплексів та їх каталітичною активністю в реакціях окиснення фосфіну, монооксиду вуглецю і розкладу озону. Отримані дані використані при розробці ефективних каталізаторів для очистки повітря від токсичних речовин у засобах захисту навколишнього середовища та людини.

У науково-дослідній роботі беруть участь до 20 студентів молодших та старших курсів. У 2004–2005 рр. одна студентка залучалась до виконання держбюд-

жетної теми на засадах сумісництва; студенти роблять 3–4 доповіді на конференціях. Опубліковано зі студентами 13 статей (2001–2007).

Викладачі кафедри, аспіранти щороку роблять 6–8 доповідей (у 2005 році — 12 доповідей) на конференціях різного рівня. Серед них найбільш вагомі:

— “Silica-98”: International Conference on Silica Science and Technology (Мюлуз, Франція, 1998) (Т. Л. Ракитська),

— XXXIII International Conference on Coordination Chemistry (Флоренція, Італія, 1998) (Т. В. Кокшарова),

— 4th European Congress on Catalysis (Піміні, Італія, 1999) (Т. Л. Ракитська),

— “Innovation in Selective Oxidation by Solid Catalysts”: 6th European Workshop on Selective Oxidation (Піміні, Італія, 1999) (Т. Л. Ракитська),

— 12th International Congress on Catalysis (Гранада, Іспанія, 2000), “Silica 2001”:

— 2nd International Conference on Silica Science and Technology (Мюлуз, Франція, 2001) (Т. Л. Ракитська),

— 4th World Congress on Oxidation Catalysis (Берлін, Німеччина, 2001) (Т. Л. Ракитська),

— XXXV International Conference on Coordination Chemistry (Гейдельберг, Німеччина, 2002) (Т. Л. Ракитська, Л. А. Раскола),

— 3rd International Conference “Ecological Chemistry” (Кишинів, Молдова, 2005) (Т. Л. Ракитська, А. С. Підмазко, Т. О. Кіосе, В. Я. Волкова),

— XXIII международная Чугаевская конференция по координационной химии (Одесса, 2007) (Т. Л. Ракитська, Т. В. Кокшарова, М. І. Гавриленко, Г. П. Сохраненко)

Кафедру неорганічної хімії та хімічної екології у 2005 р. нагороджено дипломом за участь у виставці інноваційних проектів, яка була присвячена Дню науки України. Автори проекту “Технологія отримання захисних металопокриттів для сталевих деталей” — Шилов В. І., Баранов О. О., Ракитська Т. Л., Гавриленко М. І. — нагороджені грамотою “Кращий інноваційний проект 2005 року”.

Професора Ракитську Т. Л. нагороджено медаллю “For significant contribution to Ecological Chemistry” (Кишинів, Молдова, 2005 р.).

Ст. викладача Кіосе Т. О. нагороджено грамотою за найкращу роботу на VIII конференції молодих вчених та студентів-хіміків Південного регіону України (2005) та дипломом і кубком Національного технічного університету України “Київський політехнічний інститут” за найкращу роботу в секції “Кінетика і каталіз” на I Всеукраїнській конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології (2006).

Колектив кафедри брав безпосередню участь в організації і проведенні 1-ї Міжнародної науково-практичної конференції “Захист навколишнього середовища, здоров’я, безпека в зварювальному виробництві” (Одеса, 2002); Науково-методичній конференції “Досягнення та перспективи розвитку хімічної освіти та науки Півдня України” (Одеса, 2003); Міжнародній конференції студентів та аспірантів, присвяченій 75-річчю від дня народження акад. О. В. Богатського “Сучасні напрямки розвитку хімії” (Одеса, 2004); XXIII международной Чугаевской конференции по координационной химии (Одеса, 2007); щорічних наукових конференцій професорсько-викладацького складу, секція “Хімія” та наукових студентських конференцій ОНУ ім. І. І. Мечникова.

Кафедра органічної хімії

Кафедру засновано у 1933 р. Завідувач кафедри з 1983 р. доктор хімічних наук, професор Ігор Станіславович Волошановський.

До складу кафедри входить філія кафедри при Фізико-хімічному інституті НАН України ім. О. В. Богатського. Завідувач філією — член-кореспондент НАНУ проф. Г. Л. Камалов. Загальна кількість викладачів — 11. Штатних викладачів 8, сумісників 3. З них — 2 чл.-кор. НАНУ, д-ри хім. наук, професори; 3 д-ри хім. наук, професори; 7 канд. хім. наук, з них 5 доцентів.

Персональний склад викладачів:

І. С. Волошановський, зав. каф., д-р хім. наук, професор.

В. Х. Анікін, д-р хім. наук, професор.

В. В. Ведута, канд. хім. наук, доцент.

Л. Я. Глінська, канд. хім. наук, доцент.

О. О. Колянковський, канд. хім. наук, доцент.

В. П. Мамонтов, канд. хім. наук, доцент.

Г. В. П'янкова, канд. хім. наук, доцент.

О. В. Шевченко, канд. хім. наук, доцент.

Н. Ф. Федько, канд. хім. наук, ст. викладач.

Г. Л. Камалов, чл.-кор. НАНУ, д-р хім. наук, професор (сумісник).

М. Г. Лук'яненко, чл.-кор. НАНУ, д-р хім. наук, професор (сумісник).

В. Є. Кузьмін, д-р хім. наук, професор (сумісник).

Персональний склад НДП:

Є. І. Натальчишина зав. лабораторією; В. Ю. Вагасов інженер; Н. О. Сульженко інженер I категорії; І. О. Іскокова лаборант; О. М. Непомняща хімік; М. П. Ярмолук хімік; В. В. Березовський лаборант.

У період 1991–2004 рр. започатковано викладання таких нових навчальних дисциплін: “Проблеми органічної хімії”, “Методологія і організація наукових досліджень”, “Елементи сучасних інформаційних технологій у наукових дослідженнях та освіті”, “Методи моделювання молекулярної структури”, “Комп'ютерні методи аналізу структури речовин і їх зв'язок з властивостями”, “Конструювання лікарських препаратів”, “Молекулярна морфометрика”, “Вибрані глави органічної хімії”, “Хімія антибіотиків”.

У звітний термін підготовлено та видано 2 посібники з грифом МОН:

“Посібник-довідник для вступників до вищих навчальних закладів із спеціальності “Хімія”. (Автори Л. Я. Глінська та ін.). Ч. 1. К.: Генеза, 1993. — 221 с.; Ч. 2. К.: Генеза, 1994. — 274 с.

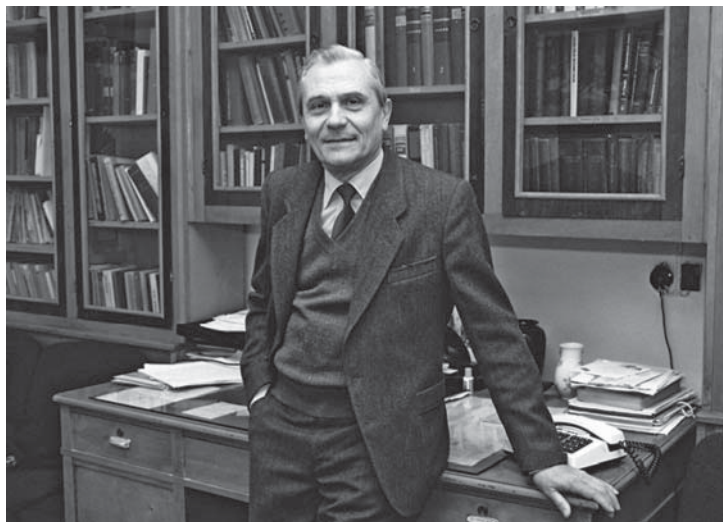
Буде видано у 2008 році з грифом МОН : “Хімія”. Посібник для вступників у вищі навчальні заклади (автори: Л. Я. Глінська та ін.).

Всього за звітний термін видано 35 методичних видань.

У період з 1991 по 2004 р. аспірантуру закінчили В. В. Сурмак (1991), Т. І. Мовчан (1991), Н. О. Кіценко (1992), В. В. Березовський (1995), С. Е. Самбурський (1995), В. В. Ведута (1996), Є. В. Гапон (1997), В. А. Челомбітько (1997), А. Г. Артеменко (1998), Н. А. Ковдієнко (1998), О. В. Куліков (1999), С. Е. Аліханіді (1999), А. О. Новіков (1999), Д. Г. Купріян (2000), О. В. Шевченко (2000), С. Г. Короев (2001), О. В. Валавський (2001), А. В. Іванов (2002), А. І. Желтвай (2003), О. П. Мещеряков (2004), Н. Ф. Федько (2005), О. Л. Маловічко (2005), Т. І. Бербат (2006), А. В. Кіріяк (2006), Д. В. Бондаров (2007).

У період з 1991 по 2007 р. захистили докторські дисертації:

Анікін В. Х. Синтетические аспекты химии галоген- и кислородсодержащих 1,2-производных аценафтилена и родственных соединений. Одесса, 1992.



Зав. кафедри доктор хім. наук професор Волошановський І. С.

Волошановський І. С. Функціональні полімери на основі β -дикетонів і порфіринів. Київ, 2001.

Кузьмін В. Є. Топологічні і конформаційні аспекти функціонування макрoгетероциклів. Одеса, 2004.

Захистили кандидатські дисертації:

Мовчан Т. І. Исследование мономерных и полимерных координационных соединений 3d-металлов и метакроилацетона. Одесса, 1992.

Бенуали Джилали. Исследование путей синтеза алкил-2-ациламида-3-бромметил-3-цефем-4-карбоксилата. Одесса, 1992.

Фадель Мохаммед Абу-бакер. Синтез и реакции элиминирования 1,2-дигалогенпроизводных аценафтена. Одесса, 1994.

Абдалла Мохамед Саид. Изучение иницирующей активности системы трифторацетилацетоната железа (III) — бензоилпероксид при полимеризации виниловых мономеров. Київ, 1995.

Ведута В. В. Стереохимия присоединения брома к аценафтилену и его производным. Одесса, 1999.

Аліханіді С. Е. Кількісний аналіз асиметрії та хіральності молекул для вирішення завдань “структура-властивості” органічних сполук. Одеса, 2000.

Артеменко А. Г. Аналіз зв'язку “структура-властивості” на основі молекулярних графкових моделей. Одеса, 2000.

Шевченко О. В. Ініціювання полімеризації вінілових мономерів ненасиченими β -дикетонатами Co (II), Ni (II), Cu (III). Київ, 2001.

Куприян Д. Г. Синтез и свойства 2,6- и 2,6,7-замещенных 1Н-бенз[de]изохинолин-1,3(2Н)-диона. Одесса, 2004.

Самбурський С.Є. Синтез та властивості кеталей деяких 5-заміщених аценафтенхінону. Одеса, 2005.

Федько Н. Ф. Синтез та властивості йоноактивних похідних нафталіміду. Одеса, 2007.

Маловічко О. Л. Синтез і властивості R6D міметиків на основі азотовмісних гетероциклів. Одеса, 2007.

Бербат Т. І. Вініл- β -дикетонати перехідних металів як ініціатори та інгібітори радикальної полімеризації. Київ, 2007.

У науковій та науково-методичній роботі кафедри беруть участь всі викладачі. Сумісники виконують наукові дослідження у межах керівництва дипломними, магістерськими та дисертаційними роботами.

Крім того, на кафедрі працює група наукових співробітників у кількості 3 чоловік: канд. хім. наук, мл. наук. співр. Т. І. Бурбат, ст. наук. співр. Г. А. Мазуренко, наук. співр. Т. І. Манаєва.

У 2007 році наукові дослідження на кафедрі виконуються за двома напрямками:

— “Дослідження механізму ініціювання радикальної полімеризації β -дикетонатами металів на основі застосування нових макроініціаторів”. Робота виконувалась відповідно до програми “Нові речовини і матеріали. Хімія”, № держреєстрації 0103U003798. Фінансується з держбюджету Міносвіти і науки України (науковий керівник д-р хім. наук, проф. І. С. Волошановський);

— “Дослідження напрямків синтезу, хімічних та спектральних властивостей похідних нафталіміду. Держбюджетна тема № 290 (науковий керівник д-р хім. наук, проф. В. Х. Анікін).

У період 1991–2004 рр. виконано кілька держбюджетних наукових проектів:

“Синтез, строение и свойства β -дикарбонильных соединений и порфиринов, а также металлокомплексов на их основе” (1991–1993, № держреєстрації 01. 9. 00022953); “Синтез и исследование металлосодержащих полимеров на основе β -дикарбонильных соединений и порфиринов” (1992–1994, № держреєстрації 06. 03. 02/009K-95); “Синтез та дослідження мономерних і полімерних комплексних сполук на основі β -дикетонів і порфіринів” (1994–1996, № держреєстрації 0196V002310); “Дослідження ініціюючої активності та реакційної здатності β -дикетонатів металів в реакціях гомо- та кополімеризації” (1995–1997, № держреєстрації 0196V006984); “Нові функціональні мономерні та ініціатори на основі β -дикарбонільних сполук і порфіринів” (1997–1999, № держреєстрації 0197U018223); “Дослідження нових полімерних комплексоутворювачів на основі β -дикетонів” (2000–2002, № держреєстрації 0100U002879), “Дослідження механізму ініціювання радикальної полімеризації β -дикетонатами металів на основі застосування нових макроініціаторів” (2002–2005 гг., № держреєстрації 0103U003798).

У 2004–2007 роках опубліковано 40 статей у фаховихх фурналах, з них 29 у міжнародних виданнях. Зроблено 107 доповідей на конференціях, більша частина яких є міжнародними.

Основні результати фундаментальних досліджень у 2007 р.:

Розроблена альтернативна методика синтезу макроініціаторів, яка полягає в тому, що на першій стадії проводиться кополімеризація стиролу чи ММА з вініл- β -дикетонном. Синтезований кополімер, який має у складі β -дикетонатні фрагменти, в реакції з сіллю відповідного металу утворює полімерний металокомплекс. Проведено порівняння ініціюючої активності цих металокомплексів з аналогічними, які отримані методом радикальної кополімеризації стиролу чи ММА з вініл- β -дикетонатами. Встановлені особливості макроініціаторів,

синтезованих двома різними шляхами. Отримані результати будуть корисними при встановленні механізму ініціювання макроініціаторами з β -дикетонатними фрагментами.

Нуклеофільним заміщенням атомів хлору синтезовані нові N-алкілнафталіміди з N- та O-електронодонорними замісниками в положеннях 4 та 5. Встановлено характер впливу замісників в положеннях 4 та 5 на спектрально-люмінесцентні властивості отриманих сполук в порівнянні з їх 4-монозаміщеними аналогами. Отримані N-алкілнафталіміди з донорними замісниками в положеннях 4 та 5 є чутливими до зміни полярності середовища хромо- і флуорофорами і можуть бути рекомендовані для використання як люмінофори.

При кафедрі багато років працює науковий студентський гурток, у якому працюють студенти II–V курсів і який налічує біля 20 кружковців. З цих студентів в подальшому проводиться відбір у аспірантуру. У 2007 році на звітній студентській конференції ОНУ було зроблено 4 доповіді. Крім того, на XXI Українській конференції з органічної хімії сумісно з викладачами опубліковано 3 тези доповідей та одна теза опублікована студентом V курсу Доровських І.В. одноосібно. Одноосібні публікації студентів Кушнір К. П. та Олейніч І. А. були зроблені на X конференції молодих вчених та студентів-хіміків південного регіону України.

Протягом звітнього терміну кафедра підтримувала наукові стосунки та має спільні публікації з Інститутом проблем хімічної фізики Російської АН (м. Чорноголовка, Моск. обл.), Санкт-Петербурзькою філією Інституту каталізу Сибірського відділення РАН (м. Санкт-Петербург), Радомською політехнікою (Польща), Інститутом загальної та неорганічної хімії НАН України (м. Київ), Інститутом хімії високомолекулярних сполук НАН України (м. Київ), Київським національним університетом ім. Тараса Шевченка (м. Київ), Державним хіміко-технологічним університетом (м. Дніпропетровськ), Інститутом сцинтиляційних матеріалів НТК “Інститут монокристалів” НАН України (м. Харків). Наукові зв’язки з Фізико-хімічним інститутом НАНУ ім. О. В. Богатського та вищепереліченими установами дозволяють використовувати найновіше наукове обладнання цих організацій і проводити наукові дослідження на сучасному рівні.

Кафедра загальної хімії та полімерів

В 1960 році була заснована кафедра фізико-хімії полімерів та колоїдів, яку у 1988 році було реорганізовано в сучасну кафедру загальної хімії та полімерів. З 1993 року кафедру очолює доктор хім. наук, професор, Заслужений діяч науки і техніки України Інна Йосипівна Сейфулліна (1988–1992 роки кафедрою завідував д. х. н., проф. Присяжнюк Олексій Іванович).

Кількість викладачів у 2008 році: усього 11, в тому числі 1 доктор наук, професор, 1 кандидат наук, професор, 7 кандидатів наук, доцентів, 1 доцент без ступеня, 1 старший викладач. Персональний склад викладачів: зав. кафедри, д. х. н., професор Сейфулліна І. Й., к. х. н., професор Анісімов Ю. М., к. х. н., доценти Гудимович Т. Ф., Скороход Л. С., Іванченко П. О., Шматкова Н. В., Марцинко О. Е., Макордей Р. І., Савін С. М., Хитрич М. В., ст. викладач Епімахов Ю. К. Склад учбово-допоміжного персоналу: зав. лабораторією Юрданова Л. Д., фахівці I категорії Тарасюк М. Ю., Ровна Н. І., Бережньова О. С., Назаренко А. В., фахівці Мацюк Н. І., Чиканаква С. Ю., ст. лаборант Лиса Л. В. На кафедрі постійно навчаються аспіранти, на теперішній час Сивак Т. А., Хитрич Г. М., Грекова А. В.



Зав. кафедри доктор хім. наук, професор І. Й. Сейфулліна

У період з 1991 по 2008 рр. викладачами кафедри розроблені та читаються нові загальні та спеціальні курси лекцій для хіміків, біологів, географів, геологів: “Неорганічна хімія”, “Загальна хімія”, “Історія хімії”, “Хімія координаційних сполук”, “Високомолекулярні сполуки”, “Методика викладання хімії”, “Синтез, будова та властивості координаційних сполук”, “Комплексоутворення у розчині та методи його дослідження”, “Реакційна здатність координаційних сполук”, “Фізико-хімічні методи дослідження полімерів та координаційних сполук”, “Механізм утворення макромолекул”, “Полімерні композиційні матеріали”, “Комплекси металів у медицині”, “Біологічні полімери: хімічна будова, властивості, застосування у медицині і фармакології”, “Вибрані глави біонеорганічної хімії”, “Сучасні проблеми хімії”, “Хімія твердого тіла”.

Протягом 1991–2008 рр. на кафедрі підготовлено і видано учбові посібники з грифом МОН України: Анісімов Ю. М. “Фізико-хімічні методи дослідження полімерів та композиційних матеріалів” (1993); Сейфулліна І. Й., Кокшарова Т. В. “Загальна хімія” (2000), Анісімов Ю. М. “Високомолекулярні сполуки та біополімери” (2000); Сейфулліна І. Й., Марцинко О. Е., Глінська Л. Я., Менчук В. В. “Хімія. Посібник для вступників до вищих навчальних закладів” (2008). Крім того видано 30 методичних розробок, серед яких: Анисимов Ю. Н., Колодяжный А. В. “Полимерные композиционные материалы” (1998); Глинская Л. Я., Иванченко П. А., Менчук В. В. «Решение задач по химии» (2000); Сейфулліна І. Й., Гудимович Т. Ф., Епімахов Ю. К., Скороход Л. С. “Робочий журнал для лабораторних робіт по курсу “Неорганічна хімія” для біологів” (2002); Ганш А. І., Глінська Л. Я., Марцинко О. Е. “Методичний посібник з хімії” (2003); Сейфулліна І. Й., Гудимович Т. Ф., Епімахов Ю. К., Скороход Л. С. “Робочий журнал для лабораторних робіт по курсу “Неорганическая химия” для иностр. студентов 1 курса специальность “Фармхимия”” (2004); Анісімов Ю. М. “Практикум з високомолекулярних сполук та біополімерів” (2004); Анісімов Ю. М., Савін С. М. “Полімерні композиційні матеріали. Методи одержання, властивості, застосування” (2006); Сейфулліна І. Й., Гудимович Т. Ф. “Неорганическая химия. Химия s- и p-элементов” (2006); Сейфулліна І. Й., Гудимович Т. Ф.,

Скороход Л. С. “Биологические аспекты неорганической химии” (2006); Гудимович Т. Ф., Марцинко О. Е., Епімахов Ю. К. “Контрольні завдання по курсу “Хімія з основами геохімії”” (2006); Шматкова Н. В., Сейфулліна І. І. “Характеристика комплексообразования в растворе. Определение состава и устойчивости комплексов в растворе методом спектрофотометрии” (2007); Шматкова Н. В., Скороход Л. С. “Хімічний зв'язок у координаційних сполуках” (2007); Марцинко О. Е., Гудимович Т. Ф., Епімахов Ю. К. “Хімія з основами геохімії. Лабораторний практикум” (2008).

В період з 1991 по 2008 роки аспірантуру закінчили: Зубков С. В. (1993), Хасан Тахер Мохаммед (1993), Аль Садик Абдалла Альмосраті (1993), Грекова О. Б. (1995), Шматкова Н. В. (1999), Колодяжний А. В. (2000), Дорохтей І. Л. (2001), Савін С. М. (2002), Марцинко О. Е. (2002), Боровська Т. В. (2005), Песарогло О. Г. (2007).

Захистили:

а) докторські дисертації: Сейфулліна І. Й. “Розчинюючі та комплексоутворюючі функції органічних кислот у спрямованому синтезі координаційних сполук” (1991), Присяжнюк О. І. “Координаційні сполуки 3d-металів з амідами тіокислот, діамінами та їх похідними у функціональних композитах” (1991).

б) кандидатські дисертації: Скороход Л. С. «Комплексоутворення кобальту (II), нікелю (II), міді (II) з похідними нафталінсульфоокислот» (1991), Баталова Т. П. “Синтез, фізико-хімічні властивості та біологічна активність комплексонатів германію (IV)» (1991), Хасан Тахер Мохаммед (Лівія) “Бінарна співполімеризація вінілових мономерів, ініційована ацетилацетонатами перехідних металів з активаторами” (1994); Аль Садик Абдалла Альмосраті (Лівія) “Ініціювання полімеризації вінілових мономерів системами на основі третинних гідропероксидів і ацетилацетонатів марганцю та кобальту” (1995); Зубков С. В. “Координаційні сполуки нікелю (II) з деякими похідними гуанідину” (1999); Савін С. М. “Формування та властивості полімерних композиційних матеріалів на основі олігоестерних і епоксидних сполук” (2003); Шматкова Н. В. “Синтез, будова і властивості комплексних сполук германію (IV) з арилгідразонами гідрозидів заміщених бензойних і піридинкарбонових кислот” (2004), Марцинко О. Е. “Однорідно та різнометальні комплексонати германію (IV)” (2005).

В 1993 році під керівництвом д. х. н., проф. І. Й. Сейфулліної на кафедрі була заснована наукова школа “Координаційна хімія р-, d-, f-металів з органічними нітроген, оксиген-, сульфур- та фосфоровмісними молекулами”, діяльність якої спрямована в пріоритетному напрямку розвитку науки в Україні “Нові речовини та матеріали”. З цього часу на кафедрі паралельно розвиваються два головні наукові напрямки: “Хімічне матеріалознавство в галузі координаційних сполук” та “Хімічне матеріалознавство в галузі високомолекулярних сполук”, в яких приймають участь всі викладачі кафедри, аспіранти та наукові співробітники (ст. наук. співр. Ткаченко В. М., мол. наук. співр. Дорохтей І. Л.).

Напрями наукових досліджень:

— комплексоутворення GeCl_4 , SnCl_4 , TiCl_4 з арилгідразонами гідрозидів заміщених бензойних та піридинкарбонових кислот;

— синтез, будова та властивості однорідно- та різнометальних комплексонатів германію і стануму;

— металохелати купруму (II), кобальту (II), нікелю (II) з різними гуанідинами та гуанізонами;

- комплексоутворення купруму (II), кобальту (II), нікелю (II) з продуктами конденсації похідних амінонафталіну та ароматичних карбінолів;
- синтез, будова та властивості комплексів кобальту (II, III), цинку з похідними дитіокарбамінових кислот та тіокарбамоілсульфенамідами; хімічне матеріалознавство на основі координаційних та супрамолекулярних ансамблів;
- кінетика гомогенної та гетерогенної полімеризації вінілових мономерів, ініційованої окисно-відновними системами на основі третинних гідропероксидів і внутрішньокмплесних сполук 3d-металів;
- формування матеріалів з системою взаємопрониклих полімерних сіток шляхом низькотемпературної кополімеризації олігоестерних смол з олігоестеракрилатами;
- низькотемпературне формування та міцнісні властивості армованих скло- та вуглестеканими композиційних матеріалів на основі гібридних олігомерних зв'язуючих.

Викладачі кафедри проводять науково-дослідну роботу за темою “Закономірності комплексоутворення та полімеризації як основа для розробки сучасних хімічних матеріалів”, яка координується НАН України Науковою радою з проблем “Неорганічна хімія”. Одночасно постійно на підставі конкурсної тематики Міністерства Освіти України виконувалось 12 держбюджетних тем: 1991–1992 рр. — “Будова та властивості нових комплексних сполук 3d-металів з основами Шиффа, отриманих з аміно похідних сульфокислот нафталіну” (наук. кер.: проф. Сейфулліна І. Й.), “Принципові основи розробки металонаповнених полімерних композиційних матеріалів з використанням олігомерів та основних технологій їх виробництва” (наук. кер.: доц. Анісімов Ю. М.); 1992–1996 рр. — “Фізико-хімічне дослідження сольватації і комплексоутворення 3d-металів з різними похідними нафталіна в рідких середовищах”, “Синтез та дослідження координаційних сполук d-металів з сульфур- та нітрогенвмісними лігандами для створення модифікуючих добавок гумових сумішей”, “Направлений синтез координаційних сполук нікелю з похідними гуанідинів, перспективних як поліфункціональні добавки для переробки полімерів” (наук. кер.: проф. Сейфулліна І. Й.) та “Принципові основи розробки електропровідних композиційних матеріалів на основі модифікованих олігомерних смол з наповнювачем” (наук. кер.: доц. Анісімов Ю. М.); 1997–1999 рр. — “Створення нових координаційних сполук германію — активних субстанцій для медикаментів” (наук. кер.: проф. Сейфулліна І. Й.) і “Енергозберігаюча технологія одержання полімерних композиційних матеріалів на основі модифікованих олігомерних смол та розроблених ефективних ініціаторів” (наук. кер.: проф. Сейфулліна І. Й., Анісімов Ю. М.); 2000–2002 рр. “Розробка наукових основ хімічного матеріалознавства в галузі координаційних та високомолекулярних сполук” (наук. кер.: проф. Сейфулліна І. Й.); 2003–2005 рр. “Вивчення молекулярної та супрамолекулярної структури функціональних продуктів взаємодії полідентатних лігандів з іонами p- та d-металів” (наук. кер.: проф. Сейфулліна І. Й.); 2006–2008 рр. “Розробка принципів створення нових різнофункціональних однорідно- та гетерометальних координаційних сполук на основі поліхелатних лігандів (наук. кер.: проф. Сейфулліна І. Й.).

За останні 5 років співробітниками кафедри опубліковано 73 статті в провідних українських та іноземних фахових журналах, 3 авторських свідоцтва, 7 патентів України на винахід та 112 тез доповідей.

Результати наукової роботи кафедри були представлені на багатьох Українських та міжнародних конференціях: Международная Чугаевская конференция по координационной химии (1996, 1999, 2001, 2003, 2005, 2007), Українські конференції з неорганічної хімії (1992, 1996, 2001, 2004, 2008), 35th IUPAC Congress (1995), Українські конференції з високомолекулярних сполук (2000, 2004, 2007), XI conf. "Phys. Methods in Coordination Chemistry" (1993), International Conference on Coordination Chemistry (1998, 2000, 2002), IUPAC International Symposia on Macromolecules (1996, 2007), World Polymer Congress. IUPAC Macro (2000), Polish-Ukrainian Conferences "Polymer special applications" (2004, 2006), Международная конференция по химии и физико-химии олигомеров (1998, 2000, 2002, 2005), International Symposium "Molecular Design and Synthesis of Supramolecular Architectures" (2002, 2004, 2006), XVth Intern. Conf. "Physical Methods in Coordination and Supramolecular Chemistry" (2006), III Національний з'їзд фармакологів України (2006), XI Конгрес світової федерації українських лікарських товариств (2006).

З 1991 по 2008 роки отримано 3 авторських свідоцтва: "Калію, натрію оксіетилідендифосфонатодігидроксигерманій (IV) дигидрат, що виявляє карієсингібуючу активність", 1991, Сейфулліна І. Й., Скляр В. Е., Баталова Т. П.; "Дихлортетранікотинамід германію (IV) хлорид, що виявляє протиалкогольну активність", 1992, Сейфулліна І. Й., Кресюн В. Й.; "Протикарієсний засіб – гексафторгерманат натрію", 1992, Сейфулліна І. Й., Скляр В. Е. та 7 деклараційних патентів України на винахід: Кресюн В. Й., Сейфулліна І. Й., Годован В. В., Антоненко П. Б. "Координаційна сполука діоксиду германію з янтарною кислотою, яка володіє анксиолітичною дією" (2000), Сейфулліна І. Й., Лук'янчук В. Д., Немайних О. Д. "Координаційна сполука германію з нікотиновою кислотою, що виявляє протигіпоксичну активність" (2003), Чадова Л. В., Лук'янчук В. Д., Сейфулліна І. Й., Ткаченко В. М. "Спосіб фармакокорекції ішемічного інсульту головного мозку" (2006), Лук'янчук В. Д., Сейфулліна І. Й., Висоцький А. А., Марцинко О. Е., Песарогло О. Г. "Спосіб фармакологічної корекції закритої черепно-мозкової травми" (2007), Годован В. В., Кресюн В. Й., Сейфулліна І. Й. "Магнійоксіетилідендифосфонатогерманат, який характеризується вазодилаторною дією" (2007), Годован В. В., Кресюн В. Й., Сейфулліна І. Й. "Біологічно активна протиаритмічна речовина "гермакорд"" (2007), Лук'янчук В. Д., Внукова М. О., Сейфулліна І. Й., Шпуліна О. О., Ткаченко В. М. "Спосіб фармакокорекції токсичного медикаментозного гепатиту" (2007).

Співробітниками кафедри розроблено концепцію управління процесами спрямованого синтезу великого ряду нових комплексних сполук, яким на відміну від звичайних притаманні унікальні властивості. Отримано понад 300 нових однорідно- і гетероядерних комплексних та супрамолекулярних сполук германію, стануму, титану, кобальту, нікелю, міді, цинку та рідкісноземельних елементів. Встановлені закономірності співполімеризації вінілових мономерів та олігомер-олігомерних систем, ініційованих пероксидами і координаційними сполуками перехідних металів. Розроблено методику прогнозування міцностних властивостей армованих скло- та вуглетканинами композиційних матеріалів на основі гібридних полімерних зв'язуючих, яка дозволяє розрахунковим засобом визначати оптимальні склади армованих композитів.

На основі різноманітних координаційних сполук одержані нові функціональні матеріали, в тому числі біологічно активні речовини, які необхідні для виробництва: робочих тіл хемосенсорів, датчиків, газоаналізаторів, скла в опто-

електрониці, а також ефекторів ферментів. Створено новий клас лікарських препаратів з широким спектром фізіологічної дії. З використанням енергозберігаючих технологій створюються наповнені полімерні композити з електропровідними властивостями та підвищеними міцностними характеристиками.

Студенти приймають активну участь у науковій діяльності кафедри: за останні 5 років опубліковано 6 статей за участю студентів, щорічно було зроблено доповіді на звітних, Всеукраїнських та міжнародних студентських конференціях (понад 30 доповідей).

В 1995 році Соросівський грант аспіранта отримав Демешко Д. В. Студенти кафедри приймають участь у конкурсах НДР: одержали дипломи III ступеня за кращу доповідь Боровська Т., Песарогло А. (2002), Смола С. С. (2005) на Всеукраїнських конференціях студентів і аспірантів “Сучасні проблеми хімії”; Смола С. С. отримав почесну грамоту на Міжнародній конференції студентів і аспірантів “Сучасні напрямки розвитку хімії” (2004), Хитрич Г.М. отримала диплом II ступеня за кращу магістерську роботу (2007).

Під керівництвом викладачів кафедри постійно учнями виконуються наукові роботи, які представляються на конкурс Малої Академії Наук на регіональному рівні та в межах України. У 2003 р. Сочинський Д. зайняв I місце, у 2004 р. — I (Оленич К.) та II (Шамановська О., Зебеєва І.) місця, у 2007 р. — I (Дергельова В.) та III (Степанова К.) місця. Під керівництвом Епімахова Ю. К. у 2007 р. учениця Рішельєвського ліцею Богату Світлана зайняла II місце на 44 Всеукраїнській олімпіаді з хімії (Запоріжжя, 2007). На кафедрі постійно працює студентський науковий гурток, до якого залучаються студенти з 1 по 5 курс. Їх роботи є складовою частиною наукових досліджень кафедри, що щорічно представляються на звітних конференціях ОНУ ім. І.І. Мечникова.

В межах міжнародного співробітництва разом з кафедрою органічної хімії Регенсбургського університету (Німеччина) виконувався проект по синтезу та дослідженню гуанідинових структур в якості рецепторів для пептидів та білків (грант YSF-016 INTAS 2001-2002).

Успішному виконанню науково-дослідної роботи кафедри сприяє плідне співробітництво з фахівцями з хімії (ФХІ ім. Богатського НАН України (Одеса), Київський національний університет ім. Тараса Шевченка, Інститут монокристалів (Харків), Інститут елементоорганічних сполук РАН (Москва), Інститут загальної та неорганічної хімії РАН (Москва), НДІ фізики Ростовського державного університету (Ростов)), а також суміжних галузей науки: фізики (кафедра експериментальної фізики та проблемна лабораторія №2 ОНУ ім. І.І. Мечникова, Інститут хімічної фізики РАН (Черноголовка).), біології (проблемна лабораторія №5 та кафедра мікробіології ОНУ ім. І. І. Мечникова, Інститут мікробіології та вірусології НАН України (Київ)), медицини (Одеський та Луганський Медичні Університети).

Кафедра фармацевтичної хімії

З 1993 р. на хімічному факультеті університету була розпочата підготовка фахівців у галузі фармацевтичної хімії. У березні 1997 р. Міносвіти України надало Одеському державному університету ім. І. І. Мечникова право підготовки фахівців за спеціальністю “Фармацевтична хімія”. Наприкінці 1997 р. згідно із спільним наказом президента НАН України і міністра освіти України був створений Хіміко-фармацевтичний навчально-науково-виробничий комплекс (ХФ

ННБК), за цим же наказом у рамках комплексу була відкрита кафедра фармацевтичної хімії Одеського національного університету ім. І. І. Мечникова.

Керівником ХФ ННБК і завідувачем кафедри фармацевтичної хімії був призначений доктор хімічних наук, професор, академік НАН України С. А. Андронаті.

На кафедрі працює 15 викладачів, у тому числі 4 доктори наук, 2 академіки, 4 професори; 11 кандидатів наук, доценти; 1 старший викладач.

Персональний склад викладачів:

С. А. Андронаті, зав. кафедри, д-р хім. наук, професор, академік НАН України.

І. А. Кравченко, д-р. біол. наук, професор.

І. М. Кириченко, канд. хім. наук, доцент.

Г. М. Турянська, канд. хім. наук, доцент.

О. А. Федорова, канд. біол. наук, доцент.

Л. В. Гришук, канд. хім. наук, доцент.

О. І. Александрова, канд. біол. наук, доцент.

С. А. Ляхов, канд. хім. наук, доцент.

Г. І. Сівко, ст. викладач.

Крім того, навчальний процес на кафедрі забезпечують 6 викладачів-сумісників, у тому числі 2 доктори наук, професори; 4 кандидати наук, доценти.

М. Я. Головенко, д-р біол. наук, професор, академік АМН України;

Т. Л. Карасьова, д-р біол. наук, професор;

С. Г. Соболева, канд. хім. наук, доцент;

А. В. Єгорова, канд. хім. наук, доцент;

І. І. Романовська, канд. хім. наук, доцент;

О. В. Мазепа, канд. хім. наук, доцент.

Склад навчально-допоміжного персоналу: Воеводіна Л. В. — зав. лабор., Лазарева Ю. В. — ст. лаборант, Рогова О. В. — інженер.

Викладачами кафедри читаються навчальні курси:

“Біохімія”, “Біоорганічна хімія”, “Лікарські препарати і основи сертифікації”, “Біотехнологія”, “Основи наукових досліджень”, “Фармацевтична хімія”, “Фармакологія”, “Вступ до медичної хімії”, “Аптечна технологія ліків”, “Технологія ліків промислового виробництва”, “Стандартизація і контроль якості лікарських препаратів”, “Організація і економіка фармації”, “Фармакокінетика”, “Фізико-хімічні методи дослідження лікарських препаратів”, “Токсикологічна хімія”, “Маркетинг у фармації”. Розроблені спецкурси: “Взаємодія лікарських препаратів”, “Метаболізм лікарських препаратів”, “Хіміотерапія алкоголізму і наркоманії”, “Вступ до нейробіології”, “Фармакогенетика”, “Фармацевтичний менеджмент”, “Молекулярна імунологія”, “Хіміотерапевтичні засоби”.

Протягом 1997–2008 рр. на кафедрі підготовлено і видано 2 навчальні посібники з грифом МОН: Кравченко І. А. Біотехнологія в фармації та медицині (1999), Кравченко І. А. Краткий теоретический курс биохимии (1998), 5 монографій: Кравченко І. А. Трансдермальное введение лекарственных препаратов (2000), Кравченко І. А., Андронаті С. А., Ларионов В. Б. Физико-химические основы усиления трансдермального проникновения лекарственных препаратов (2002), Kравченко І. А. Maibach Н. І. Percutaneous penetration (2003), Головенко М. Я. Физико-химическая фармакология (2004), Головенко М. Я., Кравченко І. А. Биохимическая фармакология пролекарств (2007), навчальні посібники: Турянська Г. М. Аптечна технологія ліків (2002), Кравченко І. А. Фармакогено-

мика с основами фармакогенетики (2005), Андронати С. А. Медицинская химия (2006), курси лекцій: Романовська І. І. Взаимодействие лекарственных средств. (2007), Кириченко І. М. Організація економіки і фармації (2006), навчально-методичні посібники: Турянська Г. М., Грищук Л. В. Технологія ліків промислового виробництва. Тверді лікарські форми” (2007) (електронний варіант), Технологія ліків промислового виробництва. Стерильні і асептично приготавливані лікарські форми (електронний варіант) (2007), Технологія ліків промислового виробництва. Рідкі лікарські форми” (електронний варіант) (2007).



Зав. кафедри доктор хім. наук академік Андронаті С. А.

У період з 1997 по 2008 р. аспірантуру закінчили: В. Б. Ларіонов (2003); О. В. Нікітін (2004), О. Л. Маловічко (2005), Ю. В. Скрипинець (2006).

Захистили:

а) докторські дисертації: Кравченко І. А. Теоретичне та експериментальне обґрунтування трансдермального введення похідних 1,4-бенздіазепіну (2004);

б) кандидатські дисертації: Крисько А. А. Синтез та властивості інгібіторів агрегації тромбоцитів (2000); Теслюк О. І. Комплекси Eu (III) та Tb(III) з похідними хінолонкарбонової кислоти та застосування їх в аналізі (2001), Ларіонов В. Б. Посилення трансдермального введення похідних 1,4-бенздіазепіну (2005), Грищук Л. В. 3,4,6-Тризаміщені 1,2-дигідрохінолін-2-они і похідні на їх основі: синтез, структура, властивості (2005), Александрова О. І. Фармакологічні властивості феназепаму при різних шляхах введення (2006), Скрипинець Ю. В. Люмінесцентне визначення деяких біологічно активних речовин за допомогою комплексів лантанідів з похідними оксохінолін-3-карбонової кислоти (2007), Маловічко О. Л. Синтез і властивості міметиків на основі азотовмісних гетероциклів (2007).

У науковій роботі беруть участь всі співробітники кафедри. Всього 15, з них 2 академіки, 1 доктор хімічних наук, 3 доктори біологічних наук, 8 кандидатів хімічних наук, 2 кандидата біологічних наук, 1 старший викладач

Протягом 1997–2008 рр. колектив кафедри працював за такими науковими напрямками:

— Розробка стратегії спрямованого синтезу високоефективних психотропних агентів, інгібіторів агрегації тромбоцитів, протівірусних препаратів і індукторів інтерферону.

— Вивчення фармакологічних властивостей, біотрансформації, фармакокінетики і біодоступності синтезованих сполук.

— Розробка і вивчення фармакологічних властивостей і біодоступності трансдермальних лікарських форм з високоефективними біологічно активними сполуками.

— Пошук нових методів біофармацевтичного аналізу лікарських препаратів.

— Розробка нових лікарських препаратів на основі спрямованої модифікації ферментних препаратів і алергенів.

Основні наукові досягнення співробітників кафедри 2004–2007 р.:

- Синтезовані нові 2-[N-(ω-аміноалкіл)карбоксамідо]метилбензо-[de]-ізохінолін-1,3-діони; показано, що ці сполуки є низько-токсичними протівірусними агентами. Їх протівірусна активність не пов'язана з індукцією інтерферону. Показано, що нові синтезовані похідні 6-аміноетил-6Н-індола-[2,3-b]-хіноксаліну, 6-аміно-метилбензо[4,5-імідазо[1,2-с]хіназоліну, 1,2-амінобензо-[а]акридину, бензо[de]ізохінолін-1,3-діону є інтеркаляторами ДНК. Синтезовані нові 2(3)-заміщені 6-[2-(диетиламіно)етил]-6Н-індола-[2,3-b]хіноксаліни, та встановлено, що ці сполуки є високоефективними протівірусними агентами, причому їх протівірусна активність опосередкована індукцією інтерферону. Результати дослідження можуть бути використані при розробці нових протівірусних препаратів. (Андронаті С. А., Ляхов С. А.).

- Зроблено теоретичне узагальнення та запропоновано нове вирішення наукової проблеми — показана можливість трансдермального введення похідних 1,4-бенздіазепіну за допомогою матричних трансдермальних систем, показані шляхи оптимізації їх проникнення крізь неушкоджену шкіру та впливу на організм шляхом використання комбінації активних речовин з різною ліпофільністю, використання оптимальних підсилювачів проникності шкіри для кожної активної речовини та шляхом введення структурного фрагменту, який посилює проникність шкіри до складу активної молекули (Кравченко І. А.).

- Синтезовані нові похідні 1,4-бенздіазепіну — складні ефіри 3-гідроксифеназепаму та вищих аліфатичних кислот. Показано, що отримані сполуки відносяться до проліків, які при введенні до організму повільно перетворюються в активну батьківську сполуку з переважним накопиченням у головному мозку. Вивчено їх фармакодинаміку та фармакокінетику. Дослідження може бути використане у медичній хімії та експериментальній фармакології при спрямованій розробці нових проліків (Кравченко І. А., Сівко Г. І.).

- Синтезовані нові похідні 1-арил-4-[(нафталімідо)алкіл]піперазину та вивчені їх нейротропні властивості. Показана перспективність пошуку ефективних анксиолітиків та антидепресантів в ряді арилпіперазинів, що містять як термінальні фрагменти залишки нафталіміду. (Андронаті С. А., Соболева С. Г., Карасьова Т. Л.).

- Розроблені діагностичні полімерні плівки на основі полівінілового спирту з ацелізином, які мають високу біодоступність. Вперше на основі отриманих плівок розроблено інтраназальний провокаційний тест для діагностики неперенесення аспірину. Дослідження може бути використане в алергології. У результаті іммобілізації лізоциму в полі-N-вінілпіролідон, модифікований золам полікремнієвої кислоти, отримано гідрогелеве нерозчинне у фізіологічних умо-

вах раневе антибактеріальне покриття пролонгованої дії. Встановлено значне підвищення бактеріологічної активності розробленого покриття при сумісній іммобілізації лізоциму з протеазою *Bacillus subtilis* (Романовська І. І.).

- Запропоновані нові люмінесцентні зонди на основі комплексів Tb(III) з дифлоксацином і норфлоксацином для високочутливого люмінесцентного визначення ДНК, а також для вивчення інтеркаляційної взаємодії противірусних лікарських сполук з молекулами ДНК. Показана можливість використання сенсibilізованої люмінесценції іонів тербію для кількісного визначення нового вітчизняного транквілізатора циназепаму в плазмі крові та в таблетованих лікарських формах. Розроблено новий проявляючий розчин на основі похідного амідів 4-гідрокси-2-оксо-1,2-дигідрохінолін-3-карбонової кислоти, який дає змогу проводити одночасне визначення 4-х іонів лантанідів (Tb, Dy, Eu, Sm). Дослідження може бути використане для багатократного мічення антитіл в дисоційно-підсиленому лантанідному імунофлуоресцентному аналізі (Єгорова А. В.).

- Відновленням 2-аміно-3-нітрохінолінів отримані 2,3-діамінохіноліни, які є зручними синтонами для синтезу конденсованих гетеросистем, що фрагментарно містять ядра азолів. Синтезовані нові триазоло[а]хіноліни, тетразоло[а]хіноліни, імідазо[б]хіноліни та триазоло[б]хіноліни з потенційною біологічною активністю. Модифікованою реакцією Фрідлендера отримані нові 6-трифторометокси- і трифторометилсульфаніл-1,2-дигідрохінолін-2-они з прогнозованою біологічною активністю (Гришук Л. В., Турянська Г. М.).

У 2004–2007 р. опубліковані тези 152 доповідей, 97 статей.

У 2008 р. у науковій роботі кафедри брало участь 30 студентів.

За участю студентів за 2004–2007 р. опубліковано 8 статей; подана 1 заявка на винахід (2 студенти); зроблено 8 виступів студентів на наукових конференціях; опубліковано 29 тез доповідей за участю студентів.

Грамотою оргкомітету 5-ї Всеукраїнської конференції студентів і аспірантів “Сучасні проблеми хімії” (Київ, травень, 2004 р.) за кращу стендову доповідь нагороджена студентка 5-го курсу О. І. Желтвай (2003/04 навч. р.). Стипендія ім. О. В. Богатського призначена Дмитру Абзону — студенту 5-го курсу. Стипендія Верховної Ради України призначена студентці 5-го курсу Тетяні Павловській, стипендія ім. О. В. Богатського призначена Ушакову Ігорю Юрійовичу — студенту 4-го курсу (2007–2008 н.р.). Зубар Олена Федорівна була стипендіатом фонду В. Пінчука (2006–2007 н.р.).

Міжнародна діяльність:

Спільно з кафедрою дерматології UCSF (Сан-Франциско, США) проводиться розробка трансдермальних терапевтичних систем. У відрядженні до цього університету перебувала проф. І. А. Кравченко.

У відрядженнях у м. Регенсбург (Німеччина) в 2003–2006 роках була доцент кафедри Єгорова А. В. Темою дослідження було вивчення флуоросцентних властивостей нових координаційних сполук тербію та дослідження його застосування у визначенні ДНК.

Проблемна лабораторія синтезу лікарських препаратів (ПНДЛ-5)

Лабораторію засновано в 1971 р. Науковим керівником лабораторії з 1971 по 1983 р. був академік АН УРСР Олексій Всеволодович Богатський, а після його передчасної смерті і дотепер наукове керівництво лабораторією здійснює академік

НАН України Сергій Андрійович Андронаті. З 1985 р. лабораторією завідувала доктор хімічних наук, професор Зінаїда Іванівна Жиліна. З 2006 р. завідувачем лабораторії є доктор біологічних наук, професор Борис Миколайович Галкін.

Кількість співробітників — 15 у тому числі 1 доктор наук та 6 кандидатів наук.

Персональний склад співробітників:

Б. М. Галкін, зав. лабораторією, д-р біол. наук, професор.

С. Г. Соболева, пров. наук. співроб., канд. хім. наук, ст. наук. співроб.

С. В. Водзінський, пров. наук. співроб., канд. хім. наук, ст. наук. співроб.

Ю. В. Ішков, пров. наук. співроб., канд. хім. наук, ст. наук. співроб.

Л. М. Вострова, пров. наук. співроб., канд. хім. наук, ст. наук. співроб.

О. О. Станкевич, ст. наук. співроб., канд. хім. наук, ст. наук. співроб.

І. Є. Барінова, ст. наук. співроб., канд. біол. наук, ст. наук. співроб.

А. М. Кириченко, наук. співроб.

В. М. Ганевич, ст. наук. співроб.

С. В. Фельдман, мол. наук. співроб.

М. Ю. Русакова, мол. наук. співроб.

Я. В. Ляліков мол. наук. співроб.

Н. С. Водзінська, інженер

М. В. Гренадьорова, наук. співроб.

О. В. Ішкова, інженер.

Підготовка кадрів: у період 1991–2007 рр. захистили

а) докторські дисертації:

1. Жиліна З. І. Синтез та властивості мезо-заміщених порфіринів (1992).

2. Зінковський В. Г. Біокінетика та структура нових психотропних препаратів, їх попередників та метаболитів (1994).

3. Галкін Б. М. Фармакологічна корекція токсичної дії діоксиду азоту (1996).

4. Жук О. В. Фармакологічна модифікація екзогенними лігандами ГАМК-рецепторного комплексу і моделювання процесів його функціонування *in vivo* (1996).

5. Філіпова Т. О. Фармакологічна активність та деякі механізми дії нових синтетичних імуномодуляторів (1996).

б) кандидатські дисертації:

1. Ішков Ю. В. Димерізація формілпорфіринів під дією низьковалентного титану (1991).

2. Мельник В. І. Синтез мезо-заміщених порфіринів з додатковими координуючими фрагментами (1991).

3. Осетров В. Е. Фармакологічна корекція порушень у ферментативній антипероксидній системі при експериментальному набряку легенів, викликаному діоксидом азоту (1997).

4. Барінова І. Є. Фармакологічна корекція гемічної гіпоксії аргініном, ацетилцистеїном та еномеланіном (1997).

5. Малиновський В. Л. Синтез та властивості b-модифікованих мезо-тетра(арил, гетарил)порфіринів (1998).

6. Силантьєв С. О. Фармакологічний аналіз швидкооборотних ефектів лігандів ГАМК-рецепторного комплексу (2003).

7. Сиваченко Г. В. Порівняльна фармакологічна характеристика циназепаму та гідазепаму — проліків 1,4-бензодіазепінової структури (2004).

8. Іванова Н. В. Фармакодинаміка і механізми дії лігандів гальмівних медіаторних систем при експериментальному моделюванні пероксизмальних станів ЦНС (2004).



Зав. лабораторією доктор біол. наук професор Б. М. Галкін

Назва наукової школи: “Хімія 2201020 Фундаментальна” — “Цілеспрямовані фундаментальні дослідження по синтезу лікарських препаратів для потреб медицини та практично важливих органічних сполук”.

У науковій роботі беруть участь всі співробітники лабораторії, в тому числі 1 доктор наук та 6 кандидатів наук.

Напрями наукових досліджень:

- синтез, властивості та біологічна активність мезо-заміщених порфіринів та їх комплексів;
- синтез, властивості та анксиолітична активність фталімідо- та нафталімідо-похідних піперазина;
- синтез азотистих мезо-гетероциклів, похідних хінолінів, хіноксалінів та хіна-золінів.

Кількість наукових проектів, що виконано за 1991–2007 рр.:

- держбюджетних — 26;
- госпдоговірних — 18.

Обсяг фінансування в 2007 р.:

- держбюджетні теми — 315 тис. грн.;
- госпдоговірна тема — 80,0 тис. грн.

У 2007 р. опубліковано: статей — 11, тез доповідей — 10.

Зроблено 4 доповіді на науковій конференції професорсько-викладацького складу і наукових працівників (2008).

Основні результати фундаментальних досліджень:

Вивчені нові підходи до синтезу психотропних і антибактеріальних препаратів. Створені нові реакції для функціоналізації ендогених лігандів до синтетичних порфіринів та їх комплексів з металами, похідних гетерілсульфамідів та

похідних піперазину. Встановлено, що різні замісники синтетичних порфіринів та їх металокомплексів впливають на рівень антибактеріальної та фотодинамічної активності отриманих сполук. Радіолігандним методом вивчен афінитет заміщених арилпіперазинів до 5-HT_{1A} рецепторів. Проведений QSAR-аналіз синтезованих раніше арилпіперазинів — лігандів 5-HT_{1A}Р методом класифікаційних дерев та виявлені молекулярні фрагменти, які визначають анксиолітичну активність.

Основні результати практичних досліджень:

Розроблені нові технології отримання комплексів порфіринів для створення на їх підставі антимікробних та противірусних засобів для лікування інфекційних хвороб. Розроблена технологія отримання вітчизняного препарату (ізотиорбамин), похідного тіобарбітуровій кислоти, який є ефективним антигіпоксантим, антиоксидантним засобом для лікування інфарту та інсульту. розроблені технологічні умови синтезу нових похідних гетерілсульфаміду для створення на їх підставі сучасних антимікробних засобів для лікування інфекційних хвороб.

Науково-дослідна робота студентів:

кількість студентів, що брали участь у науковій роботі у 2008 р., — 10;

опубліковано статей за участю студентів — 3;

кількість виступів студентів на наукових конференціях — 5.

Проблемна науково-дослідна лабораторія паливних елементів (ПНДЛПЕ)

Проблемна науково-дослідна лабораторія паливних елементів заснована в 1962 р. доктором технічних наук професором Давтяном Оганесом Карапетовичем.

Завідувач — доцент, кандидат хімічних наук Федір Васильович Макордей, рік обрання 1989.

Структура лабораторії: секції каталізаторів електродних процесів хімічних джерел струму (ХДС), напівпаливних і паливних елементів, малогабаритних акумуляторів; технологій вилучення з промислових відходів корисних складових; очистка промстоків; фізико-хімічних методів досліджень. Створені бази для двох практикумів для студентів хімічного факультету: “Фізичні методи досліджень”, “Хімія твердого тіла”.

Кількість наукових працівників: усього 20, в тому числі кандидатів наук — 8; доцентів — 2; сумісників — 1 (доктор наук, професор) .

Навчальний процес забезпечують 7 наукових співробітників.

Персональний склад:

Ф. В. Макордей, зав. лаб., канд. хім. наук, доцент

В. Ю. Баклан, пров. наук. співроб., канд. хім. наук, ст. наук. співроб.

І. А. Блайда, ст. наук. співроб., канд. техн. наук.

Б. О. Дем’янчук, пров. наук. співроб., канд. техн. наук, доцент.

В. Ю. Поліщук, ст. наук. співроб. канд. фіз.-мат. наук.

О. Ф. Ракітянська, пров. наук. співроб., кандидат фіз.-мат. наук, ст. наук. співроб.

М. В. Умінський, пров. наук. співроб., кандидат хімічних наук, ст. наук. співроб.

О. А. Джамбек, ст. наук. співроб.

І. П. Колесникова, ст. наук. співроб.

С. Д. Короленко, ст. наук. співроб.

О. В. Волювач, наук. співроб.

О. І. Джамбек, наук. співроб.

В. О. Єгорцева, наук. співроб.
Л. Д. Коноваленко, наук. співроб.
І. В. Пузирьова, наук. співроб.
Л. І. Слюсаренко, наук. співроб.
Л. В. Трухтанова, наук. співроб.
В. Ф. Хітріч, наук. співроб.
Н. М. Щадних, наук. співроб.
І. М. Барба, мол. наук. співроб.



Зав. лабораторією кандидат хім. наук доцент Ф. В. Макордей

Напрями наукових досліджень:

1. Розробка і дослідження вуглецево-графітових матеріалів, металооксидних сполук та металоорганічних комплексів для ХДС.
2. Електродні матеріали для металогібридних та нікель-кадмієвих акумуляторів.
3. Фізико-хімічні властивості електродів ХДС без використання в них дорогоцінних та дефіцитних матеріалів.
4. Вивчення можливості витягання рідкісних металів (галію, германію, скандію, берилія і ін.) з екологічно небезпечних промислових відходів і промпродуктів, зокрема, паливно-енергетичного комплексу України.
5. Виявлення фундаментальних колоїдно-хімічних властивостей ПАВ, сумішей ПАВ в розбавлених водних розчинах і методів їх вилучення.

Кількість наукових проектів, що виконані за 1991 — 2007 рр.: д/б — 23; г/д — 11; ГКНТ — 5.

Обсяг фінансування: 2007 р. — 344,307 тис. грн.

За останні 5 років опубліковано: статей — 120; тез доповідей та збірок — 57; монографія Дем'янчука Б. О.; отримано 9 патентів України; приймали участь у 15 виставках наукових розробок.

Підготовка кадрів — захищено кандидатські дисертації: Поліщук В. Ю.; Маркіна Е. Л., Волювач О. В.; докторська дисертація: Зеленцова Т. М.

Основні результати фундаментальних досліджень: розкрита колоїдно-хімічна суттєвість процесу солюбілізації *n*-алканів водними розчинами катіонних (хлоридів алкіламонію та алкілпіридинію) і аніонних (алкілсульфатів натрію) поверхнево-активних речовин; проведений аналіз кінетики процесу солюбілізації. Визначений механізм екстракційного вилучення з водних розчинів катіонних поверхнево-активних речовин у широкій області їх концентрацій. Теоретично обґрунтована доцільність використання флотоекстракційного методу вилучення йоногенних поверхнево-активних речовин із розведених водних розчинів. Показано, що завдяки адсорбції поверхнево-активних речовин на поверхні крапель тонкоемальгованих екстрагентів метод флотоекстракційного вилучення поверхнево-активних речовин кращий екстракційного. Сформульовані рекомендації щодо застосування флотоекстракційного методу для проведення глибокої очистки розведених стічних вод від поверхнево-активних забруднювачів (науковий керівник д-р хім. наук, проф. О. О. Стрельцова).

Основні результати прикладних досліджень: у звітний період за пріоритетним напрямом “Новітні технології та ресурсозберігаючі технології в енергетиці, промисловості та агропромисловому комплексі” отримано і досліджено конкурентоспроможні типи електродних матеріалів (без утримання в них цінних та дефіцитних металів) для ХДС, які застосовуються для живлення електроапаратури, електропристроїв, в засобах рятування на воді і як аварійні джерела струму. Базовими складовими електродних матеріалів є оксиди перехідних, лужних та рідкісноземельних металів, а також композиції вуглецевографітових і металооксидних систем, комплекси перехідних металів з органічними лігандами та метал-гідридні сплави. Ці системи дозволили досягнути високих (порівняно з існуючими) вольт-амперних і експлуатаційних характеристик первинних і вторинних джерел струму. Всі ці системи отримані за новітніми технологіями і можуть бути рекомендовані вітчизняним та зарубіжним виробникам ХДС (науковий керівник канд. хім. наук, доц. Ф. В. Макордей). Запропонований і відпрацьований новий методологічний підхід до оцінки фазового складу сировини, що містить галій і германій в якості мікродомішок, які приурочені до фаз - носіїв макрокомпонентів. Досліджені і запропоновані методи переробки початкової сировини з метою максимального витягання і концентрації цінних складових на стадії розтину. Розроблено методологічний підхід до оцінки фазового складу сировини, що містить галій і германій як мікродомішки, а також технологічні рекомендації щодо розкриття цієї сировини, які передані для опробування в експериментальному масштабі в дослідну лабораторію та дослідно-промисловий цех Закритого Акціонерного Товариства “ДОНМЕТ” (науковий керівник канд. тех. наук, ст.н.с. Блайда І. А.).

Міжнародне співробітництво — це закордонні відрядження 5 співробітників для участі в конференціях; в нараді НАТО з паливних елементів; в нараді по програмі “Захист від короткохвильового випромінювання” (Греція); співробітництво з китайськими фірмами в рамках протоколу про наміри і проекту бізнес-плану на майбутнє, а також з організаціями Польщі, Англії, Італії, Росії.

УДК 542.924:541.127:546.26

Т. Л. Ракитская, А. С. Труба, С. Э. Самбурский, Л. В. Короева

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

СОСТОЯНИЕ ЗАКРЕПЛЕННОГО НА ОКСИДНЫХ НОСИТЕЛЯХ ГЕКСАМЕТИЛЕНТЕТРАМИНА И ЕГО КОМПЛЕКСОВ С Cu(II), Co(II) И Mn(II)

Методом ИК-спектроскопии и ЭСДО получены спектральные характеристики ГМТА, воздушно-сухих образцов SiO_2 и Al_2O_3 , а также закрепленных на них ГМТА и его комплексов с медью(II), кобальтом(II) и марганцем(II). Показано, что ГМТА, а также его комплексы с Cu(II), Co(II) и Mn(II) взаимодействуют с OH-группой оксидных носителей через молекулу воды.

Ключевые слова: спектральные характеристики, гексаметилентетрамин, комплексы, носители.

Нами впервые показано, что закрепленный на оксидных носителях (SiO_2 , Al_2O_3) ГМТА и его комплексы с хлоридами Cu(II), Co(II) и Mn(II) эффективно разлагают озон. Однако из-за отсутствия информации о характере связи и механизме формирования поверхностных соединений в сложных системах ГМТА/ SiO_2 , ГМТА/ Al_2O_3 и MCl_2 /ГМТА/ SiO_2 затрудняется интерпретация данных по реакционной способности указанных систем при разложении озона.

Целью настоящей работы является установление состояния закрепленного на SiO_2 и Al_2O_3 гексаметилентетрамина и его комплексов с Cu(II), Co(II) и Mn(II).

Методика эксперимента

Закрепление ГМТА на оксидных носителях. В качестве носителей использовали SiO_2 (КСМГ) ($S_{\text{уд}} = 360 \text{ м}^2/\text{г}$, $d_3 = 0,5\text{--}1,0 \text{ мм}$, pH водной вытяжки 4,5) и Al_2O_3 ($S_{\text{уд}} = 120 \text{ м}^2/\text{г}$, $d_3 = 0,5\text{--}2,0 \text{ мм}$, pH водной вытяжки 6,8). Силикагель и оксид алюминия предварительно сушили при 373 К. 10 г носителя SiO_2 импрегнировали (по влагоемкости) 6 мл водного раствора с заданным количеством молей ГМТА, чтобы его содержание в образцах после сушки составляло $1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/г. В случае применения в качестве носителя Al_2O_3 10 г носителя импрегнировали (по влагоемкости) 9 мл раствора с заданным количеством молей ГМТА.

Закрепление ГМТА и солей металлов на SiO_2 . Во избежание гидролиза солей металлов в растворе ГМТА образцы MCl_2 /ГМТА/ SiO_2 ($\text{M} = \text{Cu}^{2+}$, Co^{2+} , Mn^{2+}) получали методом ступенчатого импрегнирования. На первой стадии наносили раствор солей; на второй — пропитывали водным раствором ГМТА заданной концентрации. Изменение порядка нанесения компонентов не влияет на активность образцов в реакции разложения озона.

ИК спектры регистрировали с помощью спектрофотометра Perkin Elmer Spectrum BX FT-IR System ($4400\text{--}350 \text{ см}^{-1}$) с использованием сильной аподизации Нбира-Нортон и спектральной разделительной способностью 4 см^{-1} . Спектры полученных образцов записывали в прессованных таблетках с KBr.

Электронные спектры диффузного отражения регистрировали при комнатной температуре в диапазоне волновых чисел $30000\text{--}12000\text{ см}^{-1}$ с помощью “Specord M-40” с использованием кювет из нержавеющей стали, путем запресовки в них образцов, относительно внутреннего стандарта MgO.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

В таблице обобщены результаты ИК-спектральных исследований ГМТА, воздушно-сухих образцов SiO_2 и Al_2O_3 , а также закрепленных на них ГМТА и его комплексов с медью(II), кобальтом(II) и марганцем(II). Спектр ГМТА хорошо совпадает с известными [1–3]. По данным [4] в ИК-спектрах гидроксированной поверхности кремнезема полосы в области $3400\text{--}3690\text{ см}^{-1}$ соответствуют валентным колебаниям ОН ($\nu_{\text{ОН}}$) адсорбированных ассоциатов и концевых групп воды; колебаниям ОН-групп адсорбированных молекул воды в области $1630\text{--}1635\text{ см}^{-1}$ — деформационным ($\delta_{\text{H}_2\text{O}}$); колебаниям молекул воды, связанных с силанольными группами, в области $500\text{--}200\text{ см}^{-1}$ — либрационным ($\gamma_{\text{H}_2\text{O}}$). Для откачанных при 25°C образцов валентные колебания $\nu_{\text{ОН}}$ “свободной” силанольной группы проявляются при $3745\text{--}3750\text{ см}^{-1}$ [4, 5].

В случае Al_2O_3 изолированной ОН-группе приписывают полосу при 3700 см^{-1} , а с увеличением от одного до четырех числа O^{2-} -ионов, окружающих ОН-группу, $\nu_{\text{ОН}}$ приписывают значения 3733 ; 3744 ; 3780 ; 3800 см^{-1} , соответственно [5]. Как видно из данных таблицы спектры воздушно-сухих SiO_2 и Al_2O_3 не содержат характерные полосы поглощения валентных колебаний изолированных ОН-групп и можно говорить о том, что адсорбированные молекулы воды взаимодействуют с поверхностными ОН-группами через водородные связи.

К сожалению, при анализе спектров образцов ГМТА и ГМТА/ SiO_2 приходим к выводу, что поглощения валентных колебаний $1238\text{ (}\nu_{10}\text{)}$ и $1006\text{ (}\nu_9\text{)}\text{ см}^{-1}$, а также деформационных δ_{CH_2} при 1370 и 1048 см^{-1} молекулы ГМТА перекрываются интенсивным поглощением в области $962\text{--}1375\text{ см}^{-1}$ с максимумом при 1072 см^{-1} , относящимся к валентным колебаниям связей Si-O. По той же причине не обнаруживается полоса 1026 см^{-1} , приписываемая монопротонированной форме ГМТА [6]. Полоса 672 см^{-1} (ν_8) совпадает с полосой либрационных колебаний молекул воды, связанных с кремнеземным каркасом, 669 см^{-1} , что приводит к возрастанию относительной интенсивности поглощения; обнаруживается слабое деформационное колебание δ_{CH_2} при 1487 см^{-1} в виде плеча на высокочастотной компоненте полосы 1072 см^{-1} . Произошли изменения в области колебаний ОН-групп, связанных водородными связями с адсорбированными молекулами воды (низкочастотный сдвиг, $\Delta\nu = 10\text{ см}^{-1}$), а также в области деформационных колебаний ($\delta_{\text{H}_2\text{O}}$) — расщепление полосы на две с максимумами при 1658 и 1642 см^{-1} . Это может свидетельствовать о неравноценности молекул воды, связанных с поверхностной ОН-группой, из-за формирования водородной связи с третичным азотом ГМТА.

В ИК-спектре ГМТА/ Al_2O_3 появляются новые полосы при 2079 (сл.) , 582 (о.сл.) и $412\text{ (о.сл.) см}^{-1}$; полоса $\nu_9\text{ }1006\text{ см}^{-1}$ испытывает высокочастотный сдвиг до 1022 см^{-1} и совпадает с полосой 1024 см^{-1} исходного Al_2O_3 ; полоса $\nu_8\text{ }672\text{ см}^{-1}$ испытывает низкочастотное смещение и совпадает с полосой 668 см^{-1} для Al_2O_3 .

Можно отметить некоторые изменения деформационных колебаний δ_{CH_2} — наблюдается высокочастотное смещение до 1466 см^{-1} по сравнению с 1440 см^{-1} для ГМТА, а полоса 812 см^{-1} для маятниковых колебаний CH_2 фиксируется при

Таблица

Волновые числа (см^{-1}) максимумов полос поглощения в ИК спектрах ГМТА, закрепленного на SiO_2 и Al_2O_3 и его комплексов с Cu(II) , Co(II) и Mn(II)

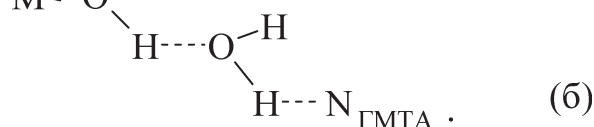
Соединение	$\nu(\text{OH})$	$\delta(\text{OH}_2)$	$\nu(\text{SiO}_2), \nu(\text{Al}_2\text{O}_3)$	$\delta_{\text{CN}}, \delta(\text{CNC})$	$\gamma(\text{H}_2\text{O})$	Остальные частоты
ГМТА				1238 о.с. (ν_{10}) 1006 о.с. (ν_9) 672 с. (ν_8) 513 с. (ν_7)		2955 с.; 2922 с.; 2906 с.; 2874 с.; 2018 сл.; 1786 сл.; 1748 сл.; 1458 с.; 1440 ср.; 1370 с.; 1048 ср.; 834 сл.; 812 с.
$\text{SiO}_2(\text{КСМГ})$	3469 с.ш.	1639 ср.	1072 о.с.ш.		669 сл. 562 сл.	794 сл.; 460 с.; 372 о.сл.; 351 сл
ГМТА/ SiO_2	3460 с.ш.	1658 ср. 1642 ср.	1072 о.с.ш.		668 сл. 563 сл.	1538 о.сл.; 1487 пл.; 796 ср.; 462 с.; 371 о.сл.; 351 сл.
$\text{CuCl}_2/\text{ГМТА}/\text{SiO}_2$	3468 с.ш.	1658 ср. 1642 ср.	1071 о.с.ш.		669 сл. 572 сл.	1402 о.сл.; 797 ср.; 461 с.; 372 о.сл.; 364 о.с.; 352 сл.
$\text{MnCl}_2/\text{ГМТА}/\text{SiO}_2$	3460 с.ш.	1657 ср. 1641 ср.	1072 о.с.ш.		669 сл. 538 пл.	1563 о.сл.; 1402 о.сл.; 791 сл.; 461 с.; 371 о.сл.; 351 сл.
$\text{CoCl}_2/\text{ГМТА}/\text{SiO}_2$	3440 с.ш.	1651 ср. 1632 ср.	1073 о.с.ш.		668 сл. 572 сл.	794 ср.; 463 с.; 371 о.сл.; 358 сл.; 350 сл.
Al_2O_3 (гранулированный)	3655 ср. 3621 с. 3527 о.с. 3456 о.с.	1640 ср. 1632 ср.	1024 о.с.ш.		668 сл. 560 сл.	2014 о.сл.; 1385 сл.; 753 сл.; 533 о.сл.; 427 о.сл.; 395 о.сл.; 374 о.сл.; 351 о.сл
ГМТА/ Al_2O_3	3622 с. 3528 о.с. 3455 о.с.	1632 ср.	1022 о.с.ш.	1238 ср.	667 сл. 561 сл.	2079 о.сл.; 1466 о.сл.; 1385 сл.; 800 о.сл.; 753 о.сл.; 582 о.сл.; 426 о.сл.; 412 о.сл.; 395 о.сл.; 372 о.сл.; 351 о.сл.

800 см^{-1} . Наблюдающиеся изменения в ИК-спектре ГМТА/ Al_2O_3 указывают на деформацию молекулы ГМТА и, возможно, образование поверхностного комплекса, что согласуется с данными [7].

Обычно о вхождении ГМТА в координационную сферу металла судят по изменению в ИК-спектре скелетных колебаний C—N-связей: 513 (ν_7), 674 (ν_8), 1007 (ν_9) и 1240 (ν_{10}) см^{-1} [1] (значения ν могут незначительно отличаться [3, 8, 9]). Наибольшую относительную интенсивность проявляют полосы 1007 (ν_9) и 1240 (ν_{10}) см^{-1} и по их смещению или расщеплению судят о проявлении лигандных свойств ГМТА. Авторами [10] была сделана попытка на основании характера изменения ν_9 и ν_{10} классифицировать комплексы состава $\text{mMXj} \cdot \text{nC}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot \text{pH}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Co(II)}$, Ni(II) , Cu(II) ; $\text{X} = \text{Cl}^-$, SO_4^{2-}); объяснить разное соотношение $\text{M} : \text{ГМТА}$ в комплексах и проявление разной дентатности лиганда. Очевидно, что одних этих данных недостаточно, чтобы сделать окончательные выводы о способе координации ГМТА. Несомненным доказательством вхождения ГМТА во внутреннюю сферу металла является появление в ИК-спектре полосы $\text{M}-\text{N}_{\text{ГМТА}}$, которая в зависимости от природы центрального атома проявляется в области 600–200 см^{-1} [1, 11, 12].

Нами впервые получены ИК-спектры сложных систем $\text{MCl}_2/\text{ГМТА}/\text{SiO}_2$, где $\text{M} = \text{Cu(II)}$, Co(II) и Mn(II) (табл.). В них, как и для образца ГМТА/ SiO_2 , полосы 1006 (ν_9) и 1238 (ν_{10}) см^{-1} , перекрываются широкой полосой колебаний Si—O с максимумом при $\sim 1072 \text{ см}^{-1}$. Существенно возрастает относительная интенсивность поглощения ($\gamma_{\text{H}_2\text{O}}$) в ряду металлов $\text{Mn(II)} < \text{Cu(II)} \ll \text{Co(II)}$. В области валентных колебаний OH-группы низкочастотный сдвиг усиливается в ряду $\text{Cu(II)} < \text{Mn(II)} \ll \text{Co(II)}$, а полоса деформационных колебаний молекулы воды ($\delta_{\text{H}_2\text{O}}$) подвергается расщеплению. Полосы, характеризующие валентные колебания связи M—O в гидратированных ионах металлов [13, 14], обнаруживаются при 572 см^{-1} ($\text{CuCl}_2/\text{ГМТА}/\text{SiO}_2$), 572 и 358 см^{-1} ($\text{CoCl}_2/\text{ГМТА}/\text{SiO}_2$) и 538 см^{-1} ($\text{MnCl}_2/\text{ГМТА}/\text{SiO}_2$).

На основании полученных результатов, а также анализа литературных данных для комплексных соединений M(II) с ГМТА можно заключить. ГМТА при комплексообразовании в растворах конкурирует с молекулами растворителя (H_2O , спирт) за место во внутренней координационной сфере центрального атома. В этой связи из спиртовых растворов выделяются комплексы, в которых молекулы ГМТА являются исключительно внутрисферными и их число по стериическим соображениям не превышает два [12]; остальные места занимают молекулы спирта, легко удаляемые при 140°C. При синтезе из водных растворов возможно образование двух типов комплексов, в которых во внутреннюю сферу входят: i) H_2O и ГМТА (смешаннолигандный); ii) только молекулы H_2O . В этом случае молекулы ГМТА присоединяются водородной связью к внутри- (а) либо внешнесферным (б) молекулам воды



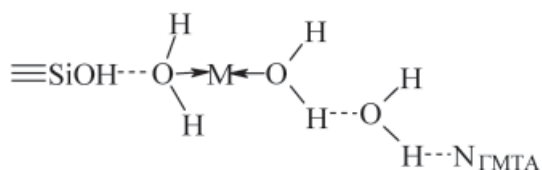
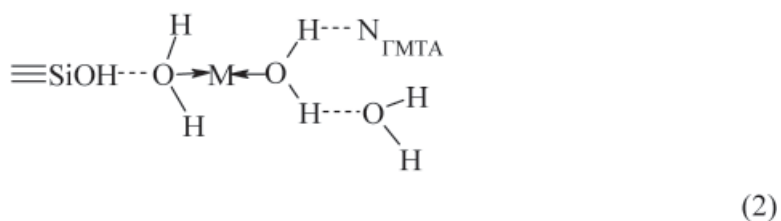
Наличие двух типов структурно неэквивалентных молекул воды подтверждается расщеплением в ИК-спектре полосы ее деформационного колебания на

две, положение максимумов которых определяется природой центрального атома [15]. В случае (а) и (б) ГМТА не связывается с металлом, о чем свидетельствует отсутствие полосы в области $400\text{--}200\text{ см}^{-1}$ связи $\text{M--N}_{\text{ГМТА}}$. Как отмечают авторы [1], наряду с конкуренцией между молекулами ГМТА и H_2O за место в координационной сфере, решающую роль играет взаимодействие между самими лигандами, приводящее к образованию ассоциированных каркасов из воды, внутри которых находятся водородносвязанные молекулы ГМТА. Так из концентрированных растворов ГМТА при $T < 13,5^\circ\text{C}$ выделен кристаллогидрат $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Такая блокированная молекула ГМТА участвует в комплексообразовании с ионом металла через молекулу воды, выступая в качестве внешнесферного лиганда. С понижением концентрации ГМТА уменьшается степень межмолекулярной ассоциации и осуществляется непосредственная связь $\text{M--N}_{\text{ГМТА}}$ [16].

Воздушно-сухой силикагель с нанесенными ГМТА и соответствующими солями MCl_2 ($\text{M} = \text{Cu(II)}, \text{Co(II)}, \text{Mn(II)}$) является гидратированным и такую систему можно рассматривать как концентрированный раствор [17], в котором протекают процессы ассоциации молекул ГМТА и их комплексообразования с ионами металлов, подобно тому, как это происходит в водном или водно-спиртовых растворах. Исходя из анализа полученных данных можно полагать образование следующих поверхностных комплексов:



(Э – $\equiv\text{Si}$, $=\text{Al}$)



Формирование комплексов типа (2) подтверждается данными, полученными из электронных спектров диффузного отражения. Так в случае Cu(II) отмечается слабый максимум в области 12800 см^{-1} , что соответствует искаженно-октаэдрическим комплексам меди(II) в кислородном окружении и находится в соответствии с результатами для $\text{Cu(II)/SiO}_2(\text{КСК})$ $-\nu = 12500\text{ см}^{-1}$ [18]. Для индивидуальных комплексов $\text{Cu(NCS)}_2 \cdot (\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4)_2$ максимум поглощения фиксируется при 14705 см^{-1} [2]. Для $\text{CoCl}_2/\text{ГМТА}/\text{SiO}_2$ фиксируется максимум около 19600 см^{-1} с плечом при 21500 см^{-1} , что соответствует октаэдрической конфигурации Co(II) и не противоречит известным данным [2, 18, 19]. Из-за отсутствия

поглощения в области 30000–12000 см⁻¹ невозможно сделать вывод о строении комплексов, формирующихся в системе MnCl₂/ГМТА/SiO₂.

Таким образом, на основании данных ИК-спектроскопии показано, что в системах ГМТА/SiO₂ и ГМТА/Al₂O₃ молекула гексаметиленetetрамина закрепляется на поверхностной ОН-группе через молекулу воды за счет водородной связи.

Порезультатам ИК-спектроскопии и ЭСДО сложных систем MCl₂/ГМТА/SiO₂ (M = Cu(II), Co(II), Mn(II)) показано, что центральный атом связан с поверхностной ОН-группой и молекулой ГМТА посредством водородных связей, формируемых с участием молекул воды.

Литература

1. Иманакунов Б. И., Лукина Л. И. Взаимодействие гексаметилентетрамина с неорганическими солями и свойства твердых фаз. — Фрунзе: Илим, 1984. — 103 с.
2. Ahuja I. S., Singh R., Yadava C. L. Hexamethylenetetramine complexes with manganese(II), cobalt(II), nickel(II), copper(II), zinc(II) and cadmium(II) thiocyanates // *Spectrochimica Acta*. — 1981. — Vol. 37A, N 6. — P. 407–414.
3. Эннан А. А., Гаврилова Л. А., Борисенко Т. С. Аддукт тетрафторида кремния с гексаметилентетрамином // *Журн. неорг. химии*. — 1976. — Т. 21, вып. 4. — С. 983–986.
4. Киселев А. В. Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. — М.: Высшая школа, 1986. — 360 с.
5. Бремер Г., Вендландт К. П. Введение в гетерогенный катализ. — М.: Мир, 1981. — 157 с.
6. Brolo A. G., Temperini M. L. A., Agostinho S. M. L. Copper dissolution in bromide medium in the absence and presence of hexamethylenetetramine (HMTA) // *Electrochimica Acta*. — 1998. — Vol. 44. — P. 559–571.
7. An anionic framework aluminophosphate [(CH₂)₆N₄H₃O][Al₁₁P₁₂O₄₈] and computer simulation of the template positions / W. Yan, J. Yu, Z. Shi, P. Miao, K. Wang, Y. Wang, R. Xu // *Micropor. Mesopor. Materials*. — 2001. — Vol. 5. — P. 151–158.
8. Ahuja I. S., Yadava C. L., Singh R. Tetradentate behaviour of hexamethylenetetramine // *J. Molec. Structure*. — 1982. — Vol. 81. — P. 289–291.
9. Ahuja I. S., Singh R., Yadava C. L. Hexamethylenetetramine complexes with manganese(II), cobalt(II), nickel(II), copper(II), zinc(II) and cadmium(II) thiocyanates // *Spectrochimica Acta*. — 1981. — Vol. 37A, N 6. — P. 407–414.
10. Актанова С. Т., Сарукина Дж. Б., Казыбаев С. А. Инфракрасные спектры поглощения комплексных соединений гексаметилентетрамина с солями кобальта, никеля и меди // *Гетерогенные равновесия систем из неорганических и органических соединений*. — Фрунзе: Илим, 1974. — С. 131–134.
11. Иманакунов Б. И., Лукина Л. П. О координации гексаметилентетрамина неорганическими солями // *Журн. неорг. химии*. — 1979. — Т. 24, вып. 4. — С. 916–920.
12. Синтез и ЭПР комплексов Ag(II) с гексаметилентетрамином / Л. В. Антонова, Н. С. Ахметов, Т. Е. Бусыгина, В. К. Половняк, А. Е. Усачев // *Журн. общ. химии*. — 1990. — Т. 60, вып. 11. — С. 2539–2543.
13. Кукушкин Ю. Н. Химия координационных соединений. — М.: Высшая школа, 1985. — 445 с.
14. Костромина Н. А., Кумок В. Н., Скорик Н. А. Химия координационных соединений. — М.: Высшая школа, 1990. — 432 с.
15. Баличева Т. Г., Пологих И. В. ИК спектры и строение комплексов гексаметилентетрамина с кристаллогидратами перхлоратов двухвалентных металлов и MgCl₂ // *Журн. неорг. химии*. — 1975. — Т. 20, вып. 12. — С. 3202–3209.
16. Взаимодействие гексаметилентетрамина с хлористым кобальтом в водных растворах / У. Исаева, Л. И. Лукина, С. Т. Актанова, Л. А. Щедрова, Б. И. Иманакунов // *Изв. АН Киргиз. ССР*. — 1979. — № 1. — С. 33–34.
17. Ракитская Т. Л., Эннан А. А., Волкова В. Я. Низкотемпературная каталитическая очистка воздуха от монооксида углерода. — Одесса: Экология, 2005. — 191 с.

18. Воробьев В. Н., Хасанов Ф. Н., Разиков К. Х. Изучение условий формирования структуры и координационных свойств поверхностных центров с ионами Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} и Fe^{2+} на силикагеле // Адсорбция и адсорбенты. — 1982. — № 10. — С. 44–49.
19. Бротиковский О. И., Швец В. А., Казанский В. Б. Исследование координационного состояния ионов Co^{2+} , нанесенных на поверхность силикагеля // Кинетика и катализ. — 1972. — Т. 13, вып. 5. — С. 1342–1344.

Т. Л. Ракитська, А. С. Труба, С. Е. Самбурський, Л. В. Коросва

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

**СТАН ЗАКРІПЛЕНОГО НА ОКСИДНИХ НОСІЯХ ГЕКСАМЕТИЛЕНТЕТРАМІНА
ТА ЙОГО КОМПЛЕКСІВ З Cu(II) , Co(II) ТА Mn(II)**

Резюме

Методом ІЧ-спектроскопії та ЕСДВ отримані спектральні характеристики ГМТА, повітряно-сухих зразків SiO_2 та Al_2O_3 , а також закріплених на них ГМТА та його комплексів з купрум(II), кобальтом(II) і манганом(II). Показано, що ГМТА, а також його комплекси з Cu(II) , Co(II) та Mn(II) взаємодіють з ОН-групою оксидних носіїв через молекулу води.

Ключові слова: спектральні характеристики, гексаметилентетрамін, комплекси, носії

T. L. Rakytskaya, A. S. Truba, S.E. Samburskiy, L.V. Koroeva

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

**THE STATE OF HEXAMETHYLENETETRAMINE AND ITS COMPLEXES
WITH Cu(II) , Co(II) , AND Mn(II) ANCHORED ON OXIDE SUPPORTS**

Summary

Spectral characteristics of hexamethylenetetramine (HMTA), air-dry samples of SiO_2 and Al_2O_3 , as well as HMTA and its complexes with copper(II), cobalt(II), and manganese(II) anchored on those supports have been obtained by IR spectroscopy and EDR spectroscopy. It has been revealed that HMTA and its complexes with Cu(II) , Co(II) , and Mn(II) interact with an OH group of the oxide supports via a water molecule.

Keywords: spectral characteristics, hexamethylenetetramine, complexes, supports

УДК 544.77.052.5

О. В. Волювач, О. О. Стрельцова

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова,
кафедра фізичної та колоїдної хімії, проблемна
науково-дослідна лабораторія паливних елементів,
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65026, Україна

ВИЛУЧЕННЯ СОЛЕЙ ГЕКСАДЕЦИЛПІРИДИНІЮ ІЗ РОЗЧИНІВ МЕТОДОМ ОСАДЖУВАЛЬНОЇ ФЛОТАЦІЇ

З урахуванням вперше одержаних даних по розчинності і добутку розчинності гексаціанофератів (III, II) гексадецилпіридинію показано, що гексаціаноферати калію у стехіометричній кількості або дещо більшій кількості дозволяють вилучати солі гексадецилпіридинію на 91—94% із розбавлених слабо кислих, нейтральних і слабо лужних водних розчинів у режимі осаджувальної флотації. Проведені ІЧ спектроскопічне та термогравіметричне дослідження продукту взаємодії броміду гексадецилпіридинію з гексаціанофератом (III) калію. Визначено концентраційний діапазон ефективної дії осаджувальної флотації.

Ключові слова: солі гексадецилпіридинію, осаджувальна флотація, гексаціаноферати (III, II) калію

Солі гексадецилпіридинію є найтипівішими представниками катіонних поверхнево-активних речовин (ПАР), які використовуються у промисловості в якості змочувачів, диспергаторів, емульгаторів і як антистатичний засіб при прядці штучного шовку. Вони також використовуються у виробництві пластмас, косметичних і синтетичних миючих засобів, у хімічному аналізі, у процесі емульсійної полімеризації, у текстильній, нафтодобувній, нафтопереробній промисловостях та інших галузях [1]. Таке широке використання солей гексадецилпіридинію неминуче призводить до забруднення ними відкритих водойм і ставить на порядок денний питання про вибір ефективного методу очистки технологічних розчинів і стічних вод усіх перерахованих вище виробництв і промислових підприємств від поверхнево-активних детергентів.

Метод пінного фракціонування, в якому використовується легкодоступний адсорбент — повітря, є достатньо перспективним і економічно вигідним для вилучення ПАР із водних розчинів. Однак, утворення стійкої піни при пінному фракціонуванні ПАР призводить до вилучення з піною великого об'єму рідкої фази, що потребує прийняття спеціальних мір для підсушки піни та її руйнування. Ефективність вилучення підвищується при використанні осаджувальної флотації. Використання спеціально підібраних реагентів-осаджувачів неорганічної або органічної природи дозволяє досягти найбільшого концентрування ПАР у піні, суттєво зменшити перехід розчину у піну та скоротити час обробки розчинів. У цьому випадку повнота флотаційного вилучення ПАР у формі сублатів (сублат — продукт взаємодії молекул або йонів ПАР, що вилучаються (колігенд) зі збирачем) визначається їхньою розчинністю, отже перевага повинна бути віддана осаджувачам, які утворюють з вилучаемими йонами малорозчинні продукти. Все це накладає певні обмеження на вибір осаджувача, його витрату.

Дана робота направлена на інтенсифікацію процесу вилучення солі гексадецилпіридинію із водних розчинів методом осаджувальної флотації з використан-

ням неорганічних осаджувачів, визначення розчинності і складу вилучаємих продуктів, що також важливо для їхньої подальшої утилізації.

Матеріали і методика експерименту

Об'єкти дослідження — водні розчини бромиду гексадецилпіридинію (БГДП) з концентрацією 50 мг/дм³ і продукти взаємодії БГДП з гексаціанофератами (III і II) калію. Вибір в якості осаджувачів гексаціанофератів (III і II) калію був обумовлений можливістю їх знаходження у стічних водах підприємств текстильної та хімічної промисловості [2].

Флотаційну обробку розчинів БГДП здійснювали на установці, описаної в роботі [3].

Ефективність процесу флотації оцінювали за ступенем вилучення (α) ПАР із розчину та ступенем переходу розчину (β) у піну

$$\alpha = [(C_0 - C)/C_0] \cdot 100\%, \quad (1)$$

$$\beta = [(V_0 - V)/V_0] \cdot 100\%, \quad (2)$$

де C_0 і C — концентрація солі гексадецилпіридинію у розчині; V_0 і V — об'єм розчину у колонці, відповідно до та після флотації.

При коефіцієнті надійності 0,95 похибка результатів вимірювань ступеня флотаційного вилучення ПАР не перевищувала 3–5%.

Вивчення розчинності продуктів взаємодії БГДП з неорганічними осаджувачами проводили оптичним методом.

ІЧ-спектри індивідуального БГДП і продукту його взаємодії з гексаціанофератом (III) калію (висушених при кімнатній температурі до постійної маси і таблетованих з KBr) знімали на спектрометрі Perkin-Elmer у діапазоні частот 400–4000 см⁻¹.

Термогравіметричне дослідження БГДП, гексаціаноферату (III) калію та продукту їхньої взаємодії проводили на Q-дериватографі системи Паулік-Паулік-Ердей в атмосфері повітря. Нагрівання зразків (наважка 70 мг) проводили зі швидкістю 10 град/хв в інтервалі температур 20–1000°C при чутливості ДТА і ДТГ — 1/10 від максимальної. Еталоном слугував прокалений оксид алюмінію.

Результати дослідження та їх аналіз

Проведені дослідження, представлені у таблиці, показали, що розчинність солей гексадецилпіридинію зменшується зі збільшенням заряду аніона, що входить до складу осаджувача, тобто при переході від бромиду гексадецилпіридинію до гексаціаноферату (II) гексадецилпіридинію. Отже, слід чекати, що гексаціаноферати (III, II) калію будуть достатньо ефективними збирачами поверхнево-активних катіонів, зокрема йонів гексадецилпіридинію, у процесі їхнього вилучення методом осаджувальної флотації: їхня розчинність (S) замала.

Добуток розчинності (ДР) сублатів розраховували згідно рівнянню:

$$\text{ДР} = [(C_{16}H_{33}N^+C_5H_5)]^z [Fe(CN)_6]^{-z}, \quad (3)$$

де $(C_{16}H_{33}N^+C_5H_5)$ — йон гексадецилпіридинію; $[Fe(CN)_6]^{-z}$ — гексаціаноферат-йон; z — заряд йона; $(C_{16}H_{33}N^+C_5H_5)_z[Fe(CN)_6]^{-z}$ — сублат.

Теоретичний аналіз процесу флотаційного вилучення йонів гексадецилпіридинію у формі їх важкорозчинних гексаціаноферату (ІІІ) і гексаціаноферату (ІІ) гексадецилпіридинію здійснювали на основі уявлень, згідно з якими при флотації “до кінця” [4] (тобто до практично повного вилучення із розчину сублату) залежність між ступенем флотаційного вилучення йонів гексадецилпіридинію (γ) та розчинністю сублату визначається за рівнянням:

$$\gamma = [1 - (z \cdot S/C_0)] \cdot 100\%, \quad (4)$$

де C_0 — початкова концентрація ПАР у розчині до флотації.

Рівняння (4) дозволяє прогнозувати максимально можливий ступінь флотаційного вилучення йонів гексадецилпіридинію за їхньою початковою концентрацією у розчині і величиною розчинності сублату. Перевірка слушності даного рівняння показала, що значення γ і α , розраховані теоретично та знайдені експериментально, досить близькі (див. таблицю). Але виконується воно лише в тому випадку, коли осаджувач вводиться у розчини ПАР у кількості, стехіометрично необхідній для утворення важкорозчинної солі $[(C_{16}H_{33}NC_5H_5)]_z[Fe(CN)_6]$. Про можливість утворення сполуки такого складу свідчать одержані результати ІЧ спектроскопічного вивчення осаду, утвореного при взаємодії $2,6 \cdot 10^{-4}$ М водного розчину БГДП з $8,6 \cdot 10^{-5}$ М водним розчином гексаціаноферату (ІІІ) калію при рН ≈ 5 (рис. 1).

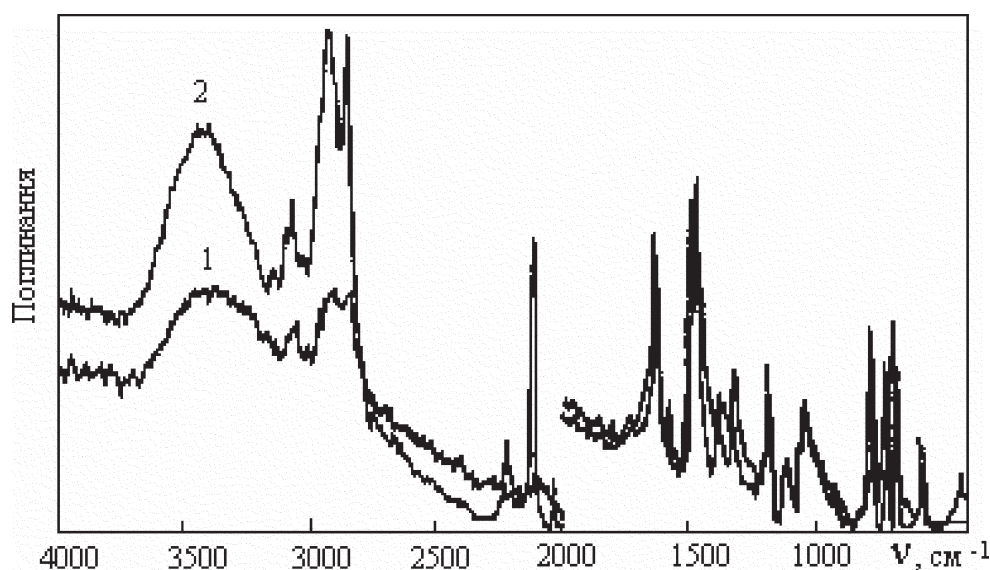


Рис. 1. ІЧ спектри поглинання броміду гексадецилпіридинію (1) та продукту його взаємодії з гексаціанофератом (ІІІ) калію (2)

ІЧ спектри інтерпретували за відомими кореляціями та шляхом порівняння ІЧ спектрів БГДП і продукту його взаємодії з гексаціанофератом (ІІІ) калію [5–8].

Спектр БГДП характеризується, по-перше, трьома смугами поглинання піридинієвого кільця ($1480\text{--}1510\text{ см}^{-1}$, $1550\text{--}1580\text{ см}^{-1}$ і $1580\text{--}1650\text{ см}^{-1}$), а, по-друге, смугами валентних коливань метильних груп — CH_3 при 1380 см^{-1} , валент-

них асиметричних (2920 см^{-1}) і симетричних (2850 см^{-1}), а також деформаційних віяльних (1325 см^{-1}) та маятникових (785 см^{-1}) коливань метиленових груп — $(\text{CH}_2)_n$ — у вуглеводневому радикалі ПАР [5] (рис. 1, крива 1).

В ІЧ спектрі продукту взаємодії БГДП з гексаціанофератом (III) калію з'являються в низькочастотній ділянці смуги поглинання деформаційних коливань кутів залізо-вуглець-азот ($\delta_{\text{Fe-C}\equiv\text{N}} = 435\text{ см}^{-1}$), валентних коливань зв'язків залізо-вуглець ($\nu_{\text{Fe-C}} = 580\text{ см}^{-1}$), а також інтенсивні смуги поглинання, характерні для груп $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ($2030\text{--}2120\text{ см}^{-1}$) [7, 8] (рис. 1, крива 2). Виявлене, очевидно, пов'язано з тим, що N-вмісний органічний катіон гексадецилпіридинію суттєво не змінює принципову будову ціанідного аніона. Відбувається лише незначне зсування виявлених смуг поглинання, на що в даному випадку може впливати розмір зовнішньосферного катіона гексадецилпіридинію та ступінь окислення металу-комплексотворювача (Fe^{3+}) [7, 8]. Смуги поглинання, які відповідають поглинанню гетероциклу БГДП ($940, 1490$ і 1590 см^{-1} [8]), мало змінюються. З результатів ІЧ досліджень виходить, що взаємодія БГДП з гексаціанофератом (III) калію не призводить до руйнування комплексного аніона, а його приєднання відбувається з утворенням солі складу $(\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{NC}_5\text{H}_5)_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]\cdot n\text{H}_2\text{O}$, яка є кристалогідратом, про що свідчить наявність в ІЧ спектрі широких смуг поглинання в ділянці $3300\text{--}3500\text{ см}^{-1}$ і 1640 см^{-1} (відповідно валентних і деформаційних коливань груп — OH) [5].

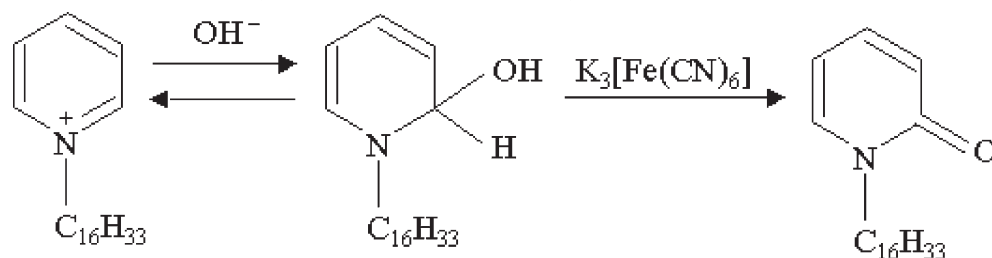
З метою встановлення термічної стійкості одержаного продукту проведено його термогравіметричне дослідження (рис. 2, а). Для порівняння були зняті термогравіграми індивідуальних БГДП (рис. 2, б) і гексаціаноферату (III) калію (рис. 2 в). Наявність кристалізаційної води виявлено тільки в продукті взаємодії йонів гексадецилпіридинію з гексаціанофератом (III) калію: на кривій ДТА спостерігається незначний ендотермічний ефект при 100°C (рис. 2, а). Втрата ваги зразка, що дорівнює $3,85\%$, свідчить про відщиплення $2,5$ молекул води. На термогравіграмі (рис. 2, а) відсутній явний пік екзоефекту з екстремальною точкою при 110°C , який існує на кривій ДТА індивідуальної катіонної ПАР (може бути пов'язаний зі структурними перебудовами усередині молекул БГДП), а також глибока ендотерма при 610°C , що характеризує розклад простого фероціаніду заліза (III) [8] (рис. 2, в). Температурний інтервал розкладу безводного продукту ($250\text{--}270^\circ\text{C}$) нижчий за температурний інтервал розкладу індивідуального гексаціаноферату (III) калію ($370\text{--}390^\circ\text{C}$), але вищий за температурний інтервал розкладу катіонної ПАР ($110\text{--}150^\circ\text{C}$) (Згідно з літературними даними [9] температура плавлення БГДП дорівнює $\approx 80\text{--}85^\circ\text{C}$). Терморозклад продукту, загальна втрата ваги (Δm) якого у процесі термолізу складає 86% , закінчується високо-температурним вигоранням його органічного фрагменту в інтервалі температур $500\text{--}760^\circ\text{C}$ (спостерігається екзоефект з екстремальною точкою при 630°C).

Таким чином, можна стверджувати, що взаємодія йонів гексадецилпіридинію з гексаціанофератом (III) калію призводить до утворення нової сполуки, індивідуальність якої підтверджується не тільки появою в ІЧ спектрі нових характеристичних і деяким зміщенням уже існуючих смуг поглинання [10], але й її термічною відмінністю від індивідуальних компонентів. Подібного роду сполуки можуть бути рекомендовані для їхнього подальшого використання у шляхово-транспортному будівництві.

Флотатійне вилучення БГДП із водних розчинів за допомогою гексаціанофератів (III і II) калію проводили у середовищі, близькому до нейтральної, оскільки відомо, що:

1) у сильнолужному середовищі четвертинні солі алкілпіридинію перетворюються на третинні аміни [11];

2) в лужному середовищі гексаціаноферат (III) калію слугує каталізатором переводу солей N-алкілпіридинію, зокрема броміду гексадецилпіридинію, у N-алкіл-2-піридон (N-гексадецил-2-піридон) [12]:



3) гексаціаноферат (II) калію у присутності кислот і гексаціаноферат (III) калію при нагріванні з розбавленими сильними кислотами розкладаються з утворенням найсильнішої отрути — синильної кислоти [13].

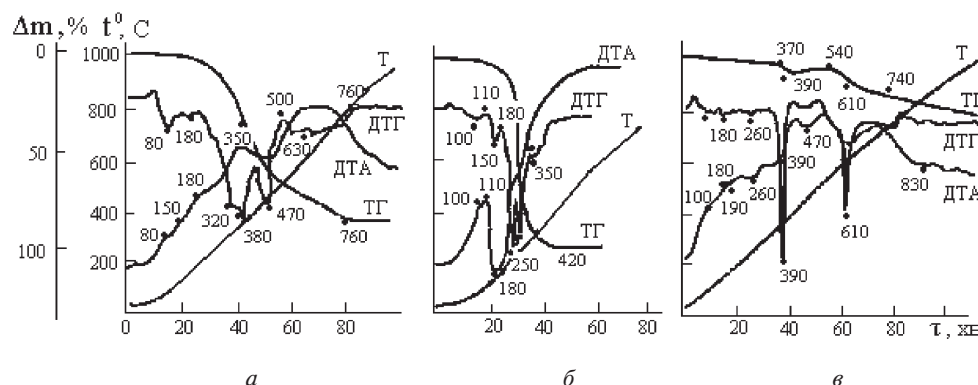


Рис. 2. Термограми продукту взаємодії броміду гексадецилпіридинію з гексаціанофератом (III) калію (а) та індивідуальних броміду гексадецилпіридинію (б) і гексаціаноферату (III) калію (в)

Досліди показали, що зі зменшенням витрати осаджувача ступінь флотаційного вилучення йонів гексадецилпіридинію знижується, а ступінь переходу розчину у піну збільшується. При невеликій витраті осаджувача (менше стехіометрично необхідній для повного зв'язування йонів гексадецилпіридинію в їхні важкорозчинні гексаціаноферати (III і II) гексадецилпіридинію) процес вилучення перебігає у пінному режимі, а при великій — у піночному [4], причому об'єм пінного продукту в останньому випадку не перевищує 5–9% об'єму флотова розчину.

Отже, користуючись уперше експериментально одержаними значеннями розчинності продуктів взаємодії БГДП з гексаціанофератами (III, II) калію, а також рівнянням (4), можна дійти висновку, що процес флотаційного вилучення катіонної ПАР із технологічних слабо кислих, нейтральних і слабо лужних водних розчинів у присутності гексаціаноферату (III або II) калію доцільно здійснювати в області концентрацій від $5,2 \cdot 10^{-5}$ М (20 мг/дм³) до $C < \text{ККМ}_{\text{БГДП}}$. Вве-

дення гексаціанофератів (III або II) калію у стехіометричній кількості або дещо більшій кількості у водні розчини солі гексадецилпіридинію (табл.) та інших представників цього гомологічного ряду дозволяє інтенсифікувати процес вилучення солей гексадецилпіридинію методом осаджувальної флотації: підвищити у порівнянні з їхнім пінним фракціонуванням ступінь флотаційного вилучення (з 70 до 94%), тобто зменшити залишкову концентрацію йонів гексадецилпіридинію в розчині від 50 до 2–3 мг/дм³ (що задовольняє вимогам їхнього скидання у міську каналізацію [14]), та більше, ніж в 10 разів зменшити ступінь переходу розчину у піну.

Таблиця
Значення розчинності (S), добутку розчинності (ДР) та ступеня флотаційного вилучення солей гексадецилпіридинію

Сіль гексадецилпіридинію	S, моль/дм ³	ДР	γ, %	α, %
			розр.	експ.
C ₁₆ H ₃₃ NC ₅ H ₅ Br	6,2·10 ⁻⁴	—	68	—
(C ₁₆ H ₃₃ NC ₅ H ₅) ₃ [Fe(CN) ₆]	3,5·10 ⁻⁶	4,1·10 ⁻²¹	92	91
(C ₁₆ H ₃₃ NC ₅ H ₅) ₄ [Fe(CN) ₆]	1,9·10 ⁻⁶	6,3·10 ⁻²⁷	94	93

Література

1. Швердяев О. Н., Белов П. С., Шкитов А. М. Поверхностно-активные вещества. Свойства, технология, применение, экологические проблемы. — М.: Изд-во ВЗПИ, 1992. — 171 с.
2. Химия ферроцианидов / Под ред. И. В. Тананаева, Г. Б. Сейфера, Ю. Я. Харитоновой и др. — М.: Наука, 1971. — 320 с.
3. Стрельцова О. О., Волювач О. В. Вилучення броміду цетилпіридинію методом осаджувальної флотації // Укр. хім. журн. — 2001. — Т. 67, № 8. — С. 89–93.
4. Гольман А. М. Ионная флотация. — М.: Недра, 1982. — 144 с.
5. Казицына Л. А., Куплетская Н. Б. Применение УФ, ИК, ЯМР и МАСС спектроскопии в органической химии. — М.: Изд-во Моск. ун-та, 1979. — 238 с.
6. Литл Л. Инфракрасные спектры адсорбированных молекул. — М.: Мир. — 1961. — 514 с.
7. Накамото К. ИК спектры неорганических и координационных соединений. — М.: Недра, 1966. — 412 с.
8. Семенишин Д. І. Ціанідні комплекси перехідних металів з сполуками, що містять азот і кисень: Автореф. дис... д-ра хім. наук: 02.00.01. / Львівськ. держ. ун-т. — Львів, 1999. — 36 с.
9. Фрайштат Д. М. Реактивы и препараты для микроскопии. — М.: Химия, 1980. — 480 с.
10. Streltsova E. A., Voluvach O. V. IR studies of cetylpyridinium hexacyanoferrate (III) // Abstract of XVI International School-Seminar "Spectroscopy of Molecules and Crystals". — Sevastopol, 2003. — P. 245.
11. Сеткина В. Н. О реакциях обмена и расщепления в группе четвертичных аммониевых соединений: Дис. ... д-ра. хім. наук: 02.00.03. — М., 1950. — 366 с.
12. Advances in heterocyclic chemistry / Ed. By A. R. Katritzky, A. J. Boulton. — N. Y., 1975. — P. 1–82.
13. Карякин Ю. В., Ангелов И. И. Чистые химические вещества. — М.: Химия, 1974. — 408 с.
14. ДСТУ 3812-98 Охорона довкілля та раціональне поводження з ресурсами. Контроль оперативних стічних вод очисних споруд міст і промислових підприємств: Загальні положення. — Введ. 1999.07.01. — Офіц. вид. — К.: Держстандарт України, 1999. — IV. 6 с.

О. В. Волювач, Е. А. Стрельцова

Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова,
кафедра физической и коллоидной химии, проблемная
научно-исследовательская лаборатория топливных элементов,
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65026, Украина

**ВЫДЕЛЕНИЕ СОЛЕЙ ГЕКСАДЕЦИЛПИРИДИНИЯ ИЗ РАСТВОРОВ МЕТОДОМ
ОСАДИТЕЛЬНОЙ ФЛОТАЦИИ**

Резюме

С учетом впервые полученных данных по растворимости и произведению растворимости гексацианоферратов (III, II) гексадецилпиридиния показано, что гексацианоферраты калия в стехиометрическом или несколько большем количестве позволяют выделять соли гексадецилпиридиния на 91–94% из разбавленных слабокислых, нейтральных и слабощелочных водных растворов в режиме осадительной флотации. Проведены ИК спектроскопическое и термогравиметрическое исследования продукта взаимодействия бромид гексадецилпиридиния с гексацианоферратом (III) калия. Определен концентрационный диапазон эффективного действия осадительной флотации.

Ключевые слова: соли гексадецилпиридиния, осадительная флотация, гексацианоферраты (III, II) калия.

O. V. Voluvach, E. A. Streltsova

Odessa National University, Department of Physical and Colloidal Chemistry,
Research Laboratory of Voltage Supplies,
Dvoryanskaya St., 2, Odessa, 65026, Ukraine

**ISOLATION OF HEXADECYLPYRIDINIUM SALTS FROM SOLUTIONS
BY PRECIPITATING FLOTATION METHODS**

Summary

With the account for the first time the received data on solubility and product of solubility hexacyanoferrates (III, II) hexadecylpyridinium it is shown, that potassium hexacyanoferrates (III, II) in stoichiometric quantity or a little bit lot allow to allocate salts hexadecylpyridinium for 91–94% from the diluted subacidic, neutral and alkaline aqueous solutions in a mode precipitating flotation. Are lead IR spectroscopy and thermogravimetry researches of a product of interaction of bromide hexadecylpyridinium with potassium hexacyanoferrates (III, II). The concentration range effective actions precipitating flotation is determined.

Keywords: hexadecylpyridinium salts, precipitating flotation, potassium hexacyanoferrates (III, II).

УДК 547.631.6.831+579.864

Л. В. Гришук, **Е. І. Іванов**, Г. М. Турянська¹, Д. Є. Степанов, В. П. Лозицький², В. О. Пушкіна²

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

¹Одеський національний університет ім. І. І. Мечникова, кафедра фармацевтичної хімії, вул. Дворянська, 2, Одеса, 65026, Україна.

²Український науково-дослідний протичумний інститут ім. І. І. Мечникова, вул. Церковна, 4, Одеса, 65003, Україна

СИНТЕЗ І АНТИБАКТЕРІАЛЬНА АКТИВНІСТЬ НОВИХ 2-RS-ХІНОЛІНІВ

Взаємодією 2-меркапто-3-нітро-4-фенілхінолінів з відповідними R-заміщеними фенацилбромідами отримані нові 2-RS-похідні 1,2-дигідро-3-нітро-4-фенілхінолін-2-ону. Вивчена антибактеріальна активність 2-(3-нітро-4-феніл-6-хлорохінолін-2-іл-сульфаніл)-1-(2,3-дигідробензо[1,4]-діоксан-6-іл)-етанону у відношенні до штамів збудника холери. Виявлена повна інгібіція росту вібріонів еталонного токсигенного штаму збудника холери *Vibrio cholerae cholerae* 569B.

Ключові слова: заміщений хінолін, антибактеріальна активність, токсигенний штам, холерний вібріон.

У сучасному арсеналі антибактеріальних хіміотерапевтичних препаратів важливе місце належить препаратам на основі хінолінів [1–3].

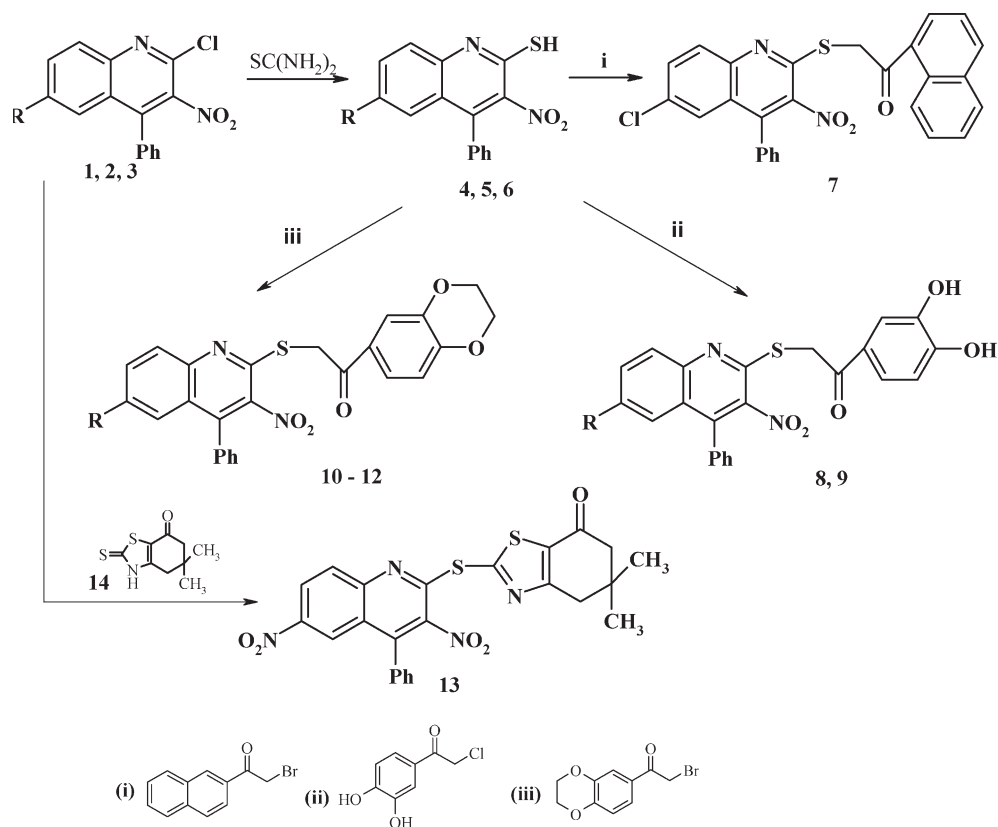
Взаємодією 2-меркапто-3-нітро-4-фенілхінолінів з заміщеними фенацилбромідами отримані нові 2-RS-хіноліни – потенційні ефективні антибактеріальні засоби. Раніше [4, 5] ми повідомляли про синтез таких похідних змішуванням розчину відповідного 2-меркаптохіноліну у етиловому спирті з надлишком заміщеного фенацилброміду у присутності еквімолярної кількості натрій гідроксиду при кімнатній температурі.

В продовження цієї роботи аналогічно синтезовані сполуки (7–12). Сполуки (4, 5, 6) – 3-нітро-6-R-4-фенілхінолін-2-тіолі (схема), отримували кип'ятінням відповідних 2-хлоропохідних хіноліну (1, 2, 3) з тіосечовиною у ізопропіловому спирті за методом [6].

Алкілювання хінолін-2-тіолів (4, 5, 6) заміщеними фенацилбромідами триває близько 30–40 хвилин при кімнатній температурі (контроль за перебігом реакції здійснювали методом ТШХ), після чого реакційну суміш залишали для кристалізації. Виходи кінцевих продуктів реакції – 60–75%.

2-(3,6-Динітро-4-фенілхінолін-2-ілсульфаніл)-5,5-диметил-5,6-дигідро-4Н-бензотіазол-7-он (**13**) [5], потенційний антимікробний засіб [7, 8], отримали, виходячи із 3,6-динітро-4-феніл-2-хлорохіноліну (**3**) і 5,5-диметил-2-тіоксо-2,3,5,6-тетрагідро-4Н-бензотіазол-7-ону (**14**) кип'ятінням реакційної суміші у сухому ацетонітрилі з каталітичною кількістю 18-крауна-6. Сполука (**14**) виділена у результаті кип'ятіння 2-хлор-5,5-диметил-4,5,6,7-тетрагідротіазол-7-ону з тіосечовиною у етиловому спирті.

Схема



R = Br (1, 4, 10), Cl (2, 5, 8, 11), NO₂ (3, 6, 9, 12)

Будову синтезованих сполук підтверджено методами мас-спектрометрії, ІЧ спектроскопії і спектроскопії ¹H ЯМР.

Фізико-хімічні характеристики синтезованих сполук (7–13) приведені в таблиці 1.

У мас-спектрах синтезованих сполук (7–13) інтенсивність піків молекулярних іонів коливається у межах 5–23%. Основні первинні процеси фрагментації молекулярних іонів пов'язані з розпадом нітрогрупи у третьому положенні та замісника у другому положенні молекули хіноліну.

У спектрах ¹H ЯМР сполук (7–9, 11, 13) присутні сигнали аліфатичних метиленових протонів: — синглети в області 4.76 – 5.12 м.д. При порівнянні спектрів сполук (8) і (9) спостерігається незначний зсув сигналів метиленових протонів у область слабого поля, наприклад: 4.87 м.д. (6-хлорохінолін 8) і 5.0 м.д. (6-нітрохінолін 9). За наявності нафталенового замісника (сполука 7) у спектрі молекули спостерігається зсув сигналу метиленових протонів у область більш слабого поля — 5.12 м.д. У спектрі бензотіазол-7-ону (сполука 13) присутні 2 синглети метиленових протонів 2.94 м.д. і 2.52 м.д., синглет протонів двох CH₃-груп — 1.13 м.д.

Таблиця 1

Дані елементного аналізу, ІЧ спектроскопії, мас-спектрометрії, температура топлення і вихід сполук (7 – 13)

Сполука	Брутто-формула	Знайдено, % Розраховано, %					Т.пл., °C	ІЧ спектр, ν , cm^{-1} KBr	M ⁺ ***	Вихід, %
		C	H	Hal	N	S				
7	$\text{C}_{27}\text{H}_{17}\text{ClN}_2\text{O}_3\text{S}$	$\frac{66.80}{66.87}$	$\frac{3.59}{3.53}$	$\frac{7.39}{7.31}$	$\frac{5.72}{5.78}$	$\frac{6.66}{6.61}$	168-170	1660, 1580, 1520, 1330, 2920	484	75.1
8	$\text{C}_{23}\text{H}_{15}\text{ClN}_2\text{O}_3\text{S}$	$\frac{59.23}{59.17}$	$\frac{3.20}{3.24}$	$\frac{7.63}{7.59}$	$\frac{6.05}{6.00}$	$\frac{6.82}{6.87}$	248-250	1300, 1580, 1650, 3020	466	60.0
9	$\text{C}_{23}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_7\text{S}$	$\frac{57.81}{57.86}$	$\frac{3.13}{3.17}$	—	$\frac{8.85}{8.80}$	$\frac{6.68}{6.72}$	218-220	1290, 1580, 1640, 3000	477	57.3
10	$\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{BrN}_2\text{O}_3\text{S}$	$\frac{55.82}{55.88}$	$\frac{3.12}{3.19}$	$\frac{14.81}{14.87}$	$\frac{5.27}{5.21}$	$\frac{5.91}{5.97}$	163-164	1650, 1580, 1510, 1380, 1260	536	62.2
11	$\text{C}_{25}\text{H}_{17}\text{ClN}_2\text{O}_3\text{S}$	$\frac{60.96}{60.92}$	$\frac{3.44}{3.48}$	$\frac{7.14}{7.19}$	$\frac{5.63}{5.68}$	$\frac{6.45}{6.50}$	174-175	1650, 1580, 1520, 1380, 1260	492	59.8
12	$\text{C}_{25}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_7\text{S}$	$\frac{59.59}{59.64}$	$\frac{3.45}{3.40}$	—	$\frac{8.30}{8.35}$	$\frac{6.42}{6.37}$	194-196	1650, 1580, 1510, 1380, 1250	503	64.3
13	$\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_5\text{S}_2$	$\frac{56.84}{56.91}$	$\frac{3.52}{3.58}$	—	$\frac{11.00}{11.06}$	$\frac{12.71}{12.66}$	278-280*	1650, 1580, 1510, 1310, 2920	506	16.1

*Розчинник — етиленгліколь

**Значення M⁺ приведені для частинок, що містять ізотопи Cl^{35} і Br^{79}

При вивченні біологічної активності 2-(3-нітро-4-феніл-6-хлорхінолін-2-іл-сульфаніл)-1-(2,3-дигідробензо[1,4]діоксан-6-іл)етанону (сполука **11**) по відношенню до збудника холери як тест-мікроорганізми використали 18-ти годинні культури 2-х штамів холерних вібріонів з музею бактеріальних культур УкрНДПЧІ – еталонний токсигенний штам *Vibrio cholerae cholerae* 569В і штам поточного виділення *Vibrio cholerae* Eltor 496 (таблиця 2), який був ізольований в період епідускладень з захворювання холерою у м. Одесі 1994–1995 рр.

У результаті дослідження виявлено повне гальмування росту холерних вібріонів *Vibrio cholerae cholerae* 569В у порівнянні з контролем. Для штаму поточного виділення *Vibrio cholerae* Eltor 496 гальмування росту холерних вібріонів сполукою (**11**) становило 19,3%.

Таблиця 2

Антибактеріальна активність сполуки **11** по відношенню до збудників холери

Тест штаму	Середня кількість КУО* в дослідних зразках	Середня кількість КУО в контрольних зразках	Гальмування росту у порівнянні з контролем (%)
<i>Vibrio cholerae cholerae</i> 569В	0	28	100
<i>Vibrio cholerae</i> Eltor 496	61	83	19.3

* КУО – колонієутворююча одиниця

Експериментальна частина

Мас-спектри синтезованих сполук зареєстровані на мас-спектрометрі МХ-1321 з використанням системи прямого введення зразка з енергією іонізуючого випромінювання 70 еВ. FАВ мас-спектр сполуки (**13**) записано на приладі VG Analytical 7070EQ. ІЧ спектри отриманих сполук зареєстровані на приладі Specord М-80 в таблетках КВг. Спектри ЯМР ¹Н зареєстровані на приладі Varian-VXR-300 (300 МГц) в розчинах DMSO-d₆, з ТМС як внутрішній стандарт. Контроль за перебігом реакцій та індивідуальністю синтезованих сполук здійснювали методом ТШХ на пластинах Silufol UV-254 (елюент етилацетат-гексан, 1:3, 1:5).

Антибактеріальну активність **2-(3-нітро-4-феніл-6-хлорохінолін-2-іл-сульфаніл)-1-(2,3-дигідробензо-[1,4]діоксан-6-іл)етанону (11)** вивчали за наступною методикою: готували суспензію з концентрацією 10⁹ КУО/мл за оптичним стандартом мутності і двократним титруванням у фізіологічному розчині доводили кінцеву концентрацію до 10³ КУО/мл. Кожний штам дозовано (по 0,1 мл — 100 мікробних клітин) висівали одночасно на 4 чашки лужного агару з додаванням досліджуваного препарату. В 2 контрольні чашки до агару препарат не додавали. Термостатування проводили при 37°C протягом 24 годин і підраховували кількість колоній вібріонів, що вирости.

2-(3-Нітро-4-феніл-6-хлорохінолін-2-іл-сульфаніл)-1-нафтален-1-іл-етанон (7) отриманий за методикою [4] із 2-меркапто-3-нітро-4-феніл-6-хлорохіноліну (**5**) і 2-бromo-1-нафтален-2-іл-етанону. Спектр ЯМР¹Н, δ, м.ч.: Спектр ЯМР¹Н, δ, м.ч.: 7.35 — 8.87 м (15Н, аром.), 5.12 с (2Н, СН₂).

2-(3-Нітро-4-феніл-6-хлорохінолін-2-іл-сульфаніл)-1-(3,4-дигідрокси-феніл)-етанон (8) одержували аналогічно **7** із сполуки (**5**) і 2-хлоро-1-

(3,4-дигідроксифеніл)етанону. Спектр ЯМР¹H, δ, м.ч.: 9.31 с (1H, OH), 9.85 с (1H, OH), 6.86 – 7.82 м (11H, аром.), 4.87 с (2H, CH₂).

1-(3,4-Дигідроксифеніл)-2-(3,6-динітро-4-фенілхінолін-2-іл-сульфаніл)-етанон (9) отримували аналогічно (8) із 3,6-динітро-2-меркапто-4-фенілхіноліну (6) і 2-хлоро-1-(3,4-дигідроксифеніл)етанону. Спектр ЯМР¹H, δ, м.ч.: 10.05 с (1H, OH), 9.45 с (1H, OH), 7.30 – 8.80 м (11H, аром.), 5.0 с (2H, CH₂).

2-(6-Бromo-3-нітро-4-фенілхінолін-2-іл-сульфаніл)-1-(2,3-дигідробензо[1,4]діоксан-6-іл)етанон (10) виділений за методикою [4] із 6-бром-2-меркапто-3-нітро-4-фенілхіноліну 4 і 2-бromo-1-(2,3-дигідробензо[1,4]діоксан-6-іл)-етанону.

2-(3-Нітро-4-феніл-6-хлорохінолін-2-іл-сульфаніл)-1-(2,3-дигідробензо[1,4]діоксан-6-іл)етанон (11) отримано із сполуки (5) і 2-бromo-1-(2,3-дигідробензо[1,4]діоксан-6-іл)етанону за методом [4]. Спектр ЯМР¹H, δ, м.ч.: 6.99 – 8.28 м (11H, аром.), 4.76 с (2H, CH₂), 4.38 м (2H, OCH₂), 4.31 – 4.38 м (4H, OCH₂CH₂O).

1-(2,3-Дигідробензо[1,4]діоксан-6-іл)-2-(3,6-динітро-4-фенілхінолін-2-іл-сульфаніл)етанон (12) одержали аналогічно (10) із сполуки (6) і 2-бromo-1-(2,3-дигідробензо[1,4]діоксан-6-іл)етанону.

2-(3,6-Динітро-4-фенілхінолін-2-іл-сульфаніл)-5,5-диметил-5,6-дигідро-4Н-бензотіазол-7-он (13). Суміш 0.213 г (0.001 моль) 5,5-диметил-2-тіоксо-2,3,5,6-тетрагідро-4Н-бензотіазол-7-ону, 0.329 г (0.001 моль) 3,6-динітро-4-феніл-2-хлорохіноліну (3), 0.6 г K₂CO₃ і каталітичну кількість 18-крауна-6 кип'ятили при перемішуванні у 10 мл сухого ацетонітрилу 4 год. Після охолодження реакційну суміш фільтрували і до фільтрату доливали 50 мл води. Утворений осад фільтрували, кип'ятили у 10 мл етилового спирту 10 хвилин, далі фільтрували гарячим. Залишок на фільтрі кристалізували з етиленгліколю. Отримали 0.080 г продукту. Спектр ЯМР¹H, δ, м.ч.: 7.51-8.70 м (8H, аром.), 2.94 с (2H, 4-CH₂), 2.52 с (2H, 6-CH₂), 1.13 с (6H, 2CH₃).

Література

1. *Fluoronaphthyridines and Quinolones as Antibacterial Agents*. 2. Synthesis and Structure – Activity Relationships of New 1-tert-Butyl 7- Substituted Derivatives / D. Bouzard, Di Cesare P., M. Essiz, J. P. Jacquet, J. R. Kiechel, P. Remuzon, A. Weber, T. Oki, M. Masuyoshi, R. E. Kessler, J. Fung-Toms, Desiderio J. // J. Med. Chem. – 1990 – Vol. 33, № 5. – P. 1344–1352.
2. Бондарева Н. С., Буданов С. В. Новые фторхинолоны: особенности анти-микробного действия и фармакокинетика // Антибиотики и химиотерапия. – 1998. – Т. 43, № 8. – С. 28–33.
3. Мокрушина Г. А., Чарушин В. Н., Чупахин О. Н. Взаимосвязь структуры и антибактериальной активности в ряду фторхинолонов (обзор) // Хим.-фарм. журн. – 1995 – Т. 29, № 9. – С. 5–19.
4. О структуре продуктов термоліза некоторых производных 2-меркаптохинолинов в кипящем ДМФА / Л. В. Гришук, Э. И. Иванов, Р. И. Зубатюк, О. В. Шишкин, Р. Ю. Иванова, И. М. Ракипов // Укр. хим. журн. – 2004. – Т. 70, № 12. – С. 95–100.
5. *Synthesis and antibacterial activity of new 2-RS-quinolines* / E. I. Ivanov, L. V. Grishchuk, A. M. Turyanskaya, D. E. Stepanov, V. P. Lozitsky, V. A. Pushkina, A. V. Mazepa // International conf. "Chemistry of nitrogen containing heterocycles CNH-2006". – Kharkiv, – 2006. – Abstract. – P. 235.
6. 4-Арил-3-нітро-6-Р-2-хлорохіноліни та продукти їх взаємодії з деякими N- і S-нуклеофілами / Л. В. Гришук, Е. І. Іванов, Г. М. Турянська, С. П. Краснощока, Р. Ю. Іванова // Укр. хім. журн. – 2003. – Т. 69, № 2. – С. 116–119.
7. Синтез некоторых производных 2-аминотиазола / С. И. Завьялов, Н. Е. Кравченко, Г. И. Ежова, Л. Б. Куликова, А. Г. Завозин, О. В. Дорофеева // Хим.-фарм. журн. – 2007. – Т. 41, № 2. – С. 45–48.
8. Синтез і антибактеріальна активність производных 4,5,6,7-тетрагідробензотіазолона-7; 5,6,7,8-тетрагідро-4Н-тіазоло[5,4-с]азепин-8-она і 7,7-диметил-4,5,7,8-тетрагідро-6Н-фураза-

но[3,4-с]азепин-4-она / Э. И. Иванов, И. П. Конуп, А. А. Конуп, Д. Е. Степанов, Л. В. Гришук, В. В. Высоцкая // Хим.-фарм. журн. — 1993. — Т. 27, № 7. — С. 37–39.

Л. В. Гришук, Э. И. Иванов, А. М. Турянская, Д. Е. Степанов, В. П. Лозицкий, В. А. Пушкина

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

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

Украинский научно-исследовательский противочумный институт им. И. И. Мечникова,
ул. Церковная, 4, Одесса, 65003, Украина.

СИНТЕЗ И АНТИБАКТЕРИАЛЬНАЯ АКТИВНОСТЬ НОВЫХ 2-RS-ХИНОЛИНОВ

Резюме

Взаимодействием 2-меркапто-3-нитро-4-фенилхинолинов с соответствующими R-замещенными фенацилбромидами получены новые 2-RS-производные 1,2-дигидро-3-нитро-4-фенилхинолин-2-она. Изучена антибактериальная активность 2-(3-нитро-4-фенил-6-хлорхинолин-2-ил-сульфанил)-1-(2,3-дигидробензо[1,4]диоксан-6-ил)этанона по отношению к штаммам возбудителя холеры. Обнаружено полное ингибирование роста вибрионов эталонного токсигенного штамма *Vibrio cholerae cholerae* 569B.

Ключевые слова: замещенный хинолин, антибактериальная активность, токсигенный штамм, холерный вибрион

L. V. Grishchuk, E. I. Ivanov, A. M. Turyanskaya, D. E. Stepanov, V. P. Lozitsky, V. A. Pushkina

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

I. I. Mechnikov Odessa National University,
Department of the pharmaceutical chemistry,
2, str. Dvoryanskaya, Odessa, 65026, Ukraine.

I. I. Mechnikov Ukrainian Research Anti-Plague Institute,
4, Tserkovnaya Street, Odessa, 65003, Ukraine.

SYNTHESIS AND ANTIBACTERIAL ACTIVITY OF NEW 2-RS-QUINOLINES

Summary

The new 2-RS-derivatives of 1,2-dihydro-3-nitro-4-phenylquinoline-2-ones were obtained by interaction of 2-mercapto-3-nitro-4-phenylquinoline-2-one with corresponding R-substituted phenacylbromides. Antibacterial activity of 2-(6-chloro-4-phenyl-3-nitroquinoline-2-yl-sulfanyl)-1-(2,3-dihydrobenzo[1,4]dioxin-6-yl)ethanone against choleraic agents was studied. Full inhibition of growth of choleraic vibrios of standard toxigenic strain *Vibrio cholerae cholerae* 569B was discovered.

Keywords: substituted quinoline, antibacterial activity, toxigenic strain, vibrio cholerae.

УДК 541.138

А. Д. Андреянов, И. А. Кузнецова

Одесская национальная академия пищевых технологий,
кафедра неорганической и общей химии,
ул. Канатная, 112, 65039, Одесса-39, Украина,
e-mail: ralax@te.net.ua

ТРОЙНЫЕ СПЛАВЫ Ni-Ti-V: ИХ ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ И ЭНЕРГИЯ ФЕРМИ ИХ КОМПОНЕНТОВ

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

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

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

Сплавы Ni-Ti-V 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 решетке никеля [2]. Никель имеет гранецентрированную кубическую (ГЦК), титан – гексагональную (ГЕК), а ванадий – объемноцентрированную кубическую (ОЦК) кристаллическую решетку. Вследствие этого ванадий 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 9,5 мольных %, а ванадий – в гораздо большем интервале концентраций: до 42 мольных % [3]. Поэтому в исследуемых сплавах, содержание титана было небольшим (6 масс. %), а содержание ванадия варьировали от 5 до 40 масс. %.

Это позволило выявить влияние содержания ванадия на электрокаталитическую активность тройных сплавов и определить его оптимальное содержание.

Сплавы никель – титан – ванадий, используемые в качестве катализаторов электровосстановления кислорода, были исследованы методом суспензионного кислородного полуэлемента [4]. Опыты 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 – окиснотнущий электрод в том же растворе. Ток поляризации подавали от источника постоянного тока ЛИПС-1, вольтамперные характеристики снимали при катодной поляризации системы на 0,03В. По величине плотности тока, перено-

симого суспензией, образованной дисперсным сплавом и раствором гидроксида калия, оценивали электрокаталитическую активность этих сплавов. Сплав с содержанием ванадия, с его массовой долей равной 10%, имеет наибольшую электрокаталитическую активность (табл. 1).

Таблица 1
Зависимость электрокаталитической активности сплавов никель-титан-ванадий от содержания ванадия

№ сплава	1	2	3	4	5	6
Содержание ванадия в сплаве, масс. %	5	10	15	20	30	40
Активность на 1 г сплава, А·106	205	300	240	210	150	95

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 $n_{\text{эф}} \approx n \cdot T/T_{\text{кв}}$, 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; $a_0 = \hbar^2/me^2 = 0,529 \cdot 10^{-8}$ см — радиус атома водорода в основном состоянии, который используется в качестве масштаба при измерении атомных расстояний: r_s/a_0

В соответствии с этой моделью 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:

$$v_F = \frac{p_F}{m} = \frac{\hbar k_F}{m} = \frac{4,20}{r_s/a_0} \cdot 10^8 \text{ см/с},$$

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 Ni, Ti и V представлены в табл.2.

Таблица 2

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

Металл	$n \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$	$r_s \cdot 10^8 \text{ см}$	r_s/a_0	ε_F эВ	$v_F \cdot 10^8 \text{ см/с}$
V	14,09	1,19	2,25	9,87	1,86
Ti	11,33	1,28	2,42	8,53	1,73
Ni	18,28	1,09	2,06	11,74	2,03

Как видно из табл. 2, ванадий обладает меньшими значениями энергии Ферми и скорости Ферми по сравнению с никелем. Никель и титан отличаются от ванадия по ряду физических характеристик: тип кристаллической решетки, параметр кристаллической решетки “a”, энергия ионизации, атомный радиус, электроотрицательность, энергия кристаллической решетки, работа выхода электрона (табл. 3).

Таблица 3

Некоторые физические характеристики компонентов сплава Ni-Ti-V [2,7,8]

Металл	Тип кристаллической решетки	Параметр решетки a, 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
V	ОЦК	0,303	0,131	6,74	1,6	501	4,12

Такое различие ванадия и никеля объясняет, почему при введении ванадия в кристалл никеля постепенно меняется его структура, возникают в ней искажения. Этому также способствует присутствие титана в сплаве. Поверхности Ферми ванадия и титана отличаются от поверхности Ферми никеля [6]. Введение ванадия 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 значительное увеличение содержания ванадия при этом разрушающе деформирует структуру тройной системы, как и в случае с титаном. Вследствие этого максимум электрокаталитической активности сплавов Ni-Ti-V

должен соответствовать невысокой концентрации ванадия, 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., Первий Э.Н., Андреянов 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., Первий 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.Бабичев, Н.А.Бабушкина, А.М.Братковский и др.; Под ред. И.С.Григорьева, Е.З.Мейлихова. — М.; Энерго атомиздат, 1991. — 1232 с.
8. Краткий справочник по химии / И.Т. Горюновский, Ю.П. Назаренко, Е.Ф.Некряч — Киев: Наукова Думка, 1987. — 829 с.

О. Д. Андріянов, І. О. Кузнєцова

Одеська національна академія харчових технологій,
кафедра неорганічної та загальної хімії
вул. Канатна, 112, г. Одеса, 65039, Україна

ПОТРІЙНІ СПЛАВИ NI-TI-V: ЇХ ЕЛЕКТРОКАТАЛІТИЧНА АКТИВНІСТЬ І ЕНЕРГІЯ ФЕРМІ ЇХ КОМПОНЕНТІВ

Резюме

Встановлено зв'язок електрокаталітичної активності сплавів Ni-Ti-V за змінного вмісту V 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 по швидкості описується статистикою Фермі - Діраку.

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

A. D. Andreyanov, I. A. Kuznyetsova

Odessa National Academy of Food Technologies,
Faculty of Inorganic and General Chemistry.
Kanatna, 112, Odessa, 65039

THE TRIPLE ALLOYS NI-TI-V: THEIR ELECTROCATALYTIC ACTIVITY AND THE FERMI ENERGIES OF THEIR COMPONENTS

Summary

It was established the dependence of the electrocatalytic activity of alloys Ni-Ti-V at the variable contents of the V 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.

Keywords: alloys Ni-Ti-V, the electrocatalytic activity, Fermi energy. *Тройные сплавы Ni-Ti-V...*

УДК 621.355

Ф. В. Макордей, М. В. Уминский, И. П. Колесникова, Н. М. Щадных

Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова,
Проблемная научно-исследовательская лаборатория топливных элементов
ул. Дворянская, 2, г. Одесса, 65026, Украина

ХИМИЧЕСКИЕ ИСТОЧНИКИ ТОКА СИСТЕМЫ МЕТАЛЛ–ВОЗДУХ

Разработка химических источников тока (ХИТ) с высокой удельной энергией ведется постоянно во всем мире. Разновидностями таких ХИТ являются источники с расходуемыми металлическими анодами и окислителем — кислородом воздуха. Наиболее исследованными и разработанными ХИТ такого типа являются электрохимические системы цинк-воздух, алюминий-воздух, железо-воздух. Главной проблемой разработки и использования их — создание стабильного и дешевого катода.

Ключевые слова: источники тока, металл-воздушные элементы, катоды, электрохимическая емкость.

Электрохимические способы преобразования энергии можно разделить на три группы: энергетические установки (ЭУ) на основе топливных элементов; гальванические элементы и аккумуляторы; источники энергии на основе металл-воздушных элементов (МВЭ). Из всех перечисленных источников тока МВЭ являются наименее разработанными, хотя они характеризуются высокой удельной энергией, простотой обслуживания и большой надежностью. Широкое применение металл-воздушных источников тока тесно связано с разработкой дешевого и эффективно работающего воздушного электрода с использованием в качестве катализаторов оксидных соединений переходных металлов, исключая драгоценные металлы. Стоимость ХИТ системы металл-воздух сильно зависит от стоимости воздушных катодов, которая согласно литературным данным [1] колеблется от 100 до 150 дол/м² при удельной мощности от 500 до 1000 Вт/м². Таким образом, при удельной мощности 750 Вт/м² стоимость катодов для ХИТ в 5 кВт будет составлять 500–665 долларов.

Исследователями разных стран разработан целый ряд соединений, не содержащих благородные металлы, которые могут использоваться в качестве катализаторов воздушных катодов ХИТ и электрохимических генераторов. К ним относятся оксиды шпинельной структуры, перовскиты, вольфрамовые бронзы, халькогенидные соединения, а также такие органические катализаторы как фталоцианины, тетраакрилпорфирины и др.

Известно, что термодинамические свойства электрохимических систем характеризуются в основном значениями удельной теоретической энергии (W_t), ЭДС и КПД соответствующей электрохимической реакции. Следует отметить, что только 15–40% от значения W_t может быть реализовано практически, так как источник тока состоит не только из реагентов, а включает в себя конструкционные элементы: корпус, электролит, токосъемы и т.д. Кроме того, энергия преобразуется не со 100%-ной эффективностью, так как часть ее всегда теряется в виде тепла при разряде и газовой выделении [1]. Основные требования, предъявляемые к ХИТ и ЭХГ - высокие значения удельной энергии (150–200 Вт.час/кг) и удельной мощности (не ниже 100 Вт/кг), высокие значения ЭДС и рабочего

напряжения. Существенным также является выбор активных реагентов и конструкционных материалов, простота изготовления и надежность работы химического источника тока. Следует отметить, что количество сочетаний возможных активных реагентов (окислитель-топливо) с различными электролитами велико. Однако лишь немногие электрохимические системы удовлетворяют этим требованиям. В таблице 1 приведены данные теоретической удельной энергии [2] и стоимости 1 кВт.час энергии для металлов, которые могут быть использованы в качестве анодного материала металл-воздушных батарей. Как следует из представленных данных, у всех металлов в паре с кислородным (воздушным) катодом теоретическая удельная энергия достаточно высока ($W_t > 500$ Вт.ч/кг). Практически у всех металлов, кроме бериллия и кадмия, приемлемая стоимость по энергии. Распространенность выше перечисленных металлов в природе достаточно велика, геологические запасы большие, кроме цинка.

Таблица 1

Характеристики анодных материалов

Металл	Уд. энергия металла (в паре с O ₂), Вт. час/кг	Стоимость металла, расходуемого на 1 кВт.час энергии, \$	Примечание
Be	17900	6,63	Яд, сложен в производстве
Li	13300	1,352	Исследуется
Al	8180	0,124	Исследуется
Mg	6800	0,1167	Разработан для резервных батарей
Ti	4750	0,217	Сложное производство
Ca	4560	0,164	Исследуется
Na	3620	0,267	Исследуется
Cr	2630	0,396	Сложное производство
Mn	1910	0,403	Исследуется
Zn	1350	0,554	Разработан для первичных батарей
Fe	1220	0,449	Разработан для аккумулято- ров
Cd	557	5,72	Разработан для аккумулято- ров
Pb	242	1,272	Разработан, исследуется
Ag	2840	6,48	Разработан, исследуется

Электрохимическая система цинк-воздух имеет теоретическую удельную энергию $W_t = 1350$ Вт.час/кг и ЭДС равную 1,6 В. Эта система предназначена в основном для ХИТ с перезаряжаемыми анодами, но может быть использована и для аккумуляторов. Обычно воздушно-цинковая батарея (ВЦБ) состоит из корпуса с электродами, емкости с запасом электролита, распределительных устройств, насоса. Согласно литературным данным [3] значительная часть исследований направлена на создание воздушно-цинковых батарей для транспортных средств. Производится разработка трех типов ВЦБ для электромобиля: с механически перезаряжаемыми анодами; с электрохимически восстанавливаемыми анодами; с циркулирующим электролитом и порошком цинка в качестве топлива. Общим недостатком для всех типов батарей, ограничивающих срок их службы, является карбонизация щелочного электролита. Кроме того, для очистки воздуха от пыли и углекислого газа необходимо вспомогательное устройство. При отсутствии очистки воздуха от диоксида углерода, по данным американских

исследователей, активный образец ВЦБ для электромобиля отработал 400 часов при напряжении 100 В и плотности тока 33 мА/см² [4].

Достигнутое количество механических смен анодов невелико. Согласно данным [5] срок службы ВЦБ со сменными анодами составляет 40 циклов. Так как цинковые аноды можно регенерировать в щелочном электролите, большой интерес представляет разработка вторичных источников тока, т.е. воздушно-цинковых аккумуляторов (ВЦА). Одна из основных трудностей создания ВЦА — дендритообразование на цинке при заряде и неравномерное его распределение по площади анода. С целью совершенствования ВЦА было предложено заменить щелочной электролит раствором карбоната калия, в котором дендриты цинка не образуются. Нарботка ВЦА в этих условиях достигла 100 циклов [6]. Другой трудностью в создании ВЦА с большим сроком службы является то, что большинство катализаторов воздушных электродов не выдерживает анодной поляризации при заряде. Обнадёживающие результаты получены с применением никель-кобальтовой шпинели в качестве катализатора воздушных катодов [7, 8]. Разработки по воздушно-цинковым генераторам с циркулирующим электролитом и цинковым порошком описаны в патентах США [9, 10]. Удельная энергия такой батареи составила 80 Вт.час/кг при удельной мощности 70 Вт/кг.

В работе [11] описаны результаты испытаний ВЦБ с механической подачей цинкового порошка в элементы. Катодом служит воздушный гидрофобный электрод из никеля, промотированного небольшими количествами платины. При плотности тока 50 мА/см² и напряжении элемента 1,3 В стабильный ресурс работы составил 700 часов. При повышении температуры от 25 до 50°C электрохимические характеристики увеличиваются в 1,5 раза. Цинк-воздушный элемент может работать при плотности тока 100 мА/см² при напряжении 1,2 В.

В условиях эксплуатации электромобилей удельная энергия ВЦБ значительно сокращается в связи с применением таких дополнительных устройств как циркуляционный насос, очиститель от диоксида углерода и др.

При дальнейшем широком использовании цинка для производства ХИТ (около 10 млрд. единиц в год) срок полного исчезновения его запасов может наступить через 80 лет [12]. Следует также отметить, что при использовании цинка в качестве анодов для производства батарей электромобиля, возможен путь регенерации цинка на специальных станциях.

Электрохимическая система железо-воздух привлекает внимание исследователей вследствие дешевизны и доступности анодного материала, а также благодаря большому ресурсу железного электрода в щелочном электролите (КОН). Ресурс достигает нескольких тысяч часов. Однако, срок службы воздушно-железного аккумулятора (ВЖА) значительно меньше и ограничивается ресурсом работы воздушного электрода. Рабочее напряжение ВЖА 0,7–0,8 В при плотности тока 25 мА/см², ЭДС элемента составляет 1,05 В. Достигнутый ресурс составил 500 циклов. Нагнетаемый воздух очищается от углекислого газа. На долю вспомогательного оборудования приходится 10% от общей массы ХИТ [13].

Батарея из 120 модулей элементов, соединенных последовательно, имеет напряжение 100 В. Получена удельная энергия 60–80 Вт.час/кг, что в несколько раз больше, чем у свинцовых и никель-железных аккумуляторов [14].

Шведский вариант ХИТ системы железо-воздух энергоёмкостью 30 кВт.час имеет удельную энергию 77 Вт.час/кг, время разряда батареи составило 4 часа, число рабочих циклов заряд-разряд — 1000, энергетическая эффективность свыше 50%. Испытания электродов с площадью рабочей поверхности 400 см² пока-

зало возможность налаживания промышленного производства в США воздушных катодов с требуемыми характеристиками для аккумуляторных батарей [15].

В Германии разрабатывались воздушно-железные батареи, содержащие железные электроды на медной амальгмированной подложке и кислородные гидрофобизированные катоды на основе угля, активированного серебром. Получено более 500 разрядных циклов под нагрузкой 40 мА/см². Потери емкости и снижение потенциалов электродов не наблюдалось. Удельная энергия батареи составила 60 Вт.час/кг, а удельная мощность 20 Вт/кг [16].

К недостаткам воздушно-железного аккумулятора относится большой саморазряд, усиленная карбонизация электролита, приводящая к растворению железного анода и потери работоспособности при температуре ниже 0°С [13].

В батареях с использованием бифункциональных воздушных электродов с платиновым катализатором (10 г/м² поверхности) плотность тока при напряжении элемента 0,83 В составила 25 мА/см², а при напряжении 0,72 В реализуется плотность тока до 100 мА/см² [17]. Сообщается [18] о разработке ВЖА для автомобиля со сменным железным анодом и угольным воздушным электродом, имеющим токосъем из никеля. Фирмой Union Carbide разработан улучшенный бифункциональный воздушный электрод для перезаряжаемой воздушно-железной батареи. Бифункциональный воздушный электрод изготовлен из углеродистого материала с фторопластовым связующим.

Весьма перспективной с точки зрения удельных характеристик и стоимости является система алюминий-воздух. Применение алюминия в качестве анода вследствие его высокой энергоемкости (3,3 А.час/г) позволяет достигнуть большой удельной энергии — до 400 Вт.час/кг при широкой распространенности и дешевизне материала. Однако алюминий в щелочных электролитах подвергается сильной коррозии с обильным газовыделением, что создает трудности в эксплуатации и конструировании батареи. Использование же нейтральных электролитов ведет к снижению напряжения и пассивации алюминия. Поэтому ведется интенсивный поиск легирующих добавок металлов, снижающих коррозию и газовыделение при растворении алюминия в щелочных электролитах, проводится работа с использованием металлов высокой степени чистоты, с введением добавок в электролит — солей неорганического и органического происхождения [19].

Для нейтральных электролитов используются добавки, активирующие процесс анодного растворения алюминия. Ведущим предприятием по разработке воздушно-алюминиевых батарей (ВАБ) в США является Lawrence Livermore Nationale Laboratory ("LLNL"), программами которой предусматривалось произвести испытание тяговой батареи, пригодной для использования в автомобиле. Разработанная ВАБ обеспечивает циркуляцию щелочного электролита, систему подачи и очистки воздуха от углекислого газа, извлечение из отработанного воздуха водорода, образующегося в результате коррозии алюминиевого анода и его преобразования в воду. Осуществляется очистка электролита от конечного продукта электрохимической реакции — алюминатов. Проведенные исследования показали, что реализуемый воздушно-алюминиевый источник энергоемкостью 70 кВт.час, обладающий пиковой мощностью 37 кВт, будет иметь массу 230 кг, т.е. его удельная энергия составляет 250 Вт.час/кг.

В работе [19] рассматривается возможность применения алюминиевых сплавов на базе высокочистого (99,999%) алюминия. С введением таких легирующих

добавок как Zn, Sn, Bi можно существенно повысить электрохимические параметры алюминиевого анода.

В работе [20] представлена разработка лабораторного образца ВАБ с безнасосной циркуляцией электролита, в которой используется в качестве анода алюминий с чистотой 99,999%. Емкость ВАБ 20 А.час, напряжение 12 В. Циркуляция электролита осуществляется за счет движущей силы, возникающей при всплывании пузырьков выделяющегося водорода. В связи с неограниченным сроком хранения, ВАБ может быть использована в качестве аварийного источника питания, а также как резервный источник питания для электромобиля.

Фирмой “Lochud” с 1980 г. осуществляется программа проектирования и испытания полномасштабной (площадь электрода 1000 см²) ВАБ. Проведены испытания шестиэлементной батареи (ВАБ-6), состоящей из трех сдвоенных элементов. ВАБ, установленная на испытательный стенд, имела систему дистанционного управления параметрами (расход электролита и воздуха, температуры, перепада давления на катоде) и систему сбора данных о параметрах элементов (давление, температура, скорость газовыделения, концентрация кислорода и др.). Всего регистрировалось 33 параметра, которые обрабатывались компьютером. Пиковая мощность составила 5,28 кВт.м² при напряжении 0,95 В. Воздушные катоды содержали платину в количестве 1,2 мг/см². Деградация характеристик электродов во время испытаний не наблюдалась.

Интенсивные работы по созданию ВАБ, как перспективного источника питания для электромобиля проводит фирма “ELTECH” (США). Особенностью разрабатываемых ВАБ является то, что гидрооксид алюминия, образующийся в результате работы Al анода, не может быть восстановлен при заряде батареи электрохимическим способом. Перезарядка батареи может осуществляться механически, путем введения в электродную сборку нового алюминиевого анода плоской или клиновидной формы [20]. К настоящему времени разработан макетный образец такой батареи “В-300”, имеющий напряжение 100 В и массу 211 кг. По предварительным подсчетам пробная батарея способна обеспечить пробег электромобиля на расстояние 400-500 км без перезарядки. В лаборатории топливных элементов ОНУ им. И. И. Мечникова разработана и испытана ВАБ мощностью 1 кВт. Батарея состояла из 24 элементов, ЭДС – 20 В. При напряжении 10 В ток нагрузки составлял 100 А. В качестве катода использовались электроды из активированного угля и никель-кобальтовой шпинели [21, 22].

Электрохимическая система магний-воздух весьма целесообразна с точки зрения удельных характеристик и стоимости ХИТ. Используют воздушно-магниевые батареи (ВМБ) в основном как резервные источники тока. К преимуществам ВМБ следует отнести недефицитность магния, возможность использования промышленных отходов листового магния. В Петербургском технологическом институте им. Ленсовета была разработана ВМБ и установлена на автомобиль “Москвич” [23,24]. Электромобиль имел запас хода 150 км. К недостаткам системы магний-воздух относятся: пассивация магниевых анодов при высоких плотностях тока, сильная коррозия магния при повышенных температурах. Вольт-амперная кривая магний-воздушных элементов линейна. ЭДС составляет 1,5 В.

Система кадмий-воздух малоперспективна как источник питания вследствие небольшой удельной энергии, малого срока службы и дефицитности материала анода.

Перспективной считают [25] систему литий-воздух, которая обладает высокими энергетическими характеристиками. Электролит образуется при введении

в элемент воды за счет растворения лития. В батарее для электромобиля предлагается использовать электроды монополярной конструкции, так как это облегчает замену анодов и контроль за функционированием воздушных катодов.

Перечисленные химические источники тока с водными растворами электролитов требуют высоких температур и особых условий эксплуатации. Они могут немедленно подключаться к нагрузке, не требуют устройств подогрева и инертной атмосферы. Благодаря достаточно высокой электрической проводимости растворов электролита омические потери таких ХИТ обычно малы.

Сравнивая характеристики различных типов ХИТ с водными растворами электролитов, можно утверждать, что разработка цинк-воздушных (кислородных) аккумуляторов является наиболее актуальной. Теоретически удельная энергия таких источников достаточно велика, а их стоимость ниже стоимости других аккумуляторов, например, серебряно-цинковых (табл.1). К основным проблемам, которые требуют своего решения, следует отнести восстановление цинка и разработку эффективного положительного электрода. При разработке положительного электрода наряду с решением проблемы увеличения электрохимической активности, необходимо значительно улучшить стабильность электродов. Так, в случае угольного электрода происходит его окисление в процессе заряда и потеря интенсивности. Более устойчивы серебряные и платиновые катализаторы, но они дороги.

Значительные результаты в разработке воздушных катодов на основе материалов, не содержащих драгоценные металлы, достигнуты в лаборатории топливных элементов Одесского национального университета имени И.И.Мечникова и во ВНИИТе, г.Москва. Разработки защищены авторскими свидетельствами и патентами.

Опытные образцы цинк-воздушных ХИТ были изготовлены на опытном заводе "ВНИИТ" г. Москвы.

Производство ХИТ в Украине практически отсутствует. Опытная партия герметичных щелочных марганцево-серебряно-цинковых источников тока пуповичной конструкции для питания приборов точного времени разработана и изготовлена в лаборатории топливных элементов Одесского национального университета имени И. И. Мечникова. Изготовлены источники тока различных типо-размеров диаметром 11,5 мм и высотой 5,6; 4; 3 мм. ЭДС элемента составляет 1,56 В, а разрядная электрическая емкость - 200 мА.час. Разработка защищена авторскими свидетельствами, а источники тока прошли производственные испытания на Минском заводе "Интеграл".

Литература

1. Родионов А. И., Грудянов Н. И. Состояние работ по перспективным аккумуляторам для электромобилей. — М: Информэлектро, 1979. — С. 9, 17, 23.
2. Коровин Н. В. Новые химические источники тока. — М: Энергия, 1978. — С. 16, 75.
3. Дмитриенко В. Е., Баулов В. И., Zubov M. C. // Электрохимия. — 1979. — Т. 15. — С. 1758–1760.
4. Cooper J. F., Littauer E. L. Mechanically rechargeable metal-air for automotive propulsion // Proceedings of the 13-th intersociety Energy Conversion Engineering Conference. — San Diego, 1978. — Vol. 3. — P. 738–744.
5. Попова С. Г. Проблемы развития рынка электромобилей в капиталистических странах. — М: Информэлектро, 1980. — С. 7.
6. Левинсон В. С. Химические источники тока // Сб. "Итоги науки и техники". — М., 1975. — Т. 2. — С. 47–52.

7. АС СССР №458324. Способ получения катализатора воздушного электрода / М. В. Уминский, А. М. Трунов, А. И. Коцеруба. — Бюл. №4 (1975).
8. Уминский М. В., Коцеруба А. И., Макордей Ф. В. // Изв. высш. учеб. завед. Химия и хим. технология. — 1984. — Т. 27, вып. 8. — С. 908–910.
9. Патент № 3887400 США НОИМ /75 // Изобретения за рубежом. — 1978. — № 15.
10. Прямое преобразование тепловой и химической энергии в электрическую // Экспресс информация; ВИНТИ. — 1979. — № 48. — С. 52.
11. Мучник Ф. Г., Каричев З. Р., Шейшев Е. Л. Исследования и разработка цинк-воздушных генераторов // Тез. док. VI Всесоюз. конф. по электрохимии. — М., 1978. — С. 118.
12. Герасимов А. Г. Развитие химических источников тока // Химические источники тока. — 1976. — № 2(47). — С. 1–5.
13. Генераторы прямого преобразования тепловой и химической энергии в электрическую / Под ред. Г. Л. Резника. — М.: Химия, 1974. — Т. 1. — 47 с.
14. Прямое преобразование тепловой энергии в электрическую // Экспресс информация: ВИНТИ. — 1979. — № 4. — С. 12.
15. Коровин Н. В. Разработка новых электрохимических источников тока. — “Труды МЭИ. Электрохимия”, 1975. — Вып. 248. — С. 3–16.
16. Воздушно-металлические батареи // Электротехника. — 1989. — № 2. — С. 31.
17. Коровин Н. В., Касаткин Э. В. Электрокатализаторы электрохимических устройств // Электрохимия. — 1993. — Т. 29, № 4. — С. 448–460.
18. Шейндлин А. Е., Жук А. З., Клейменов Б. Б. // Изв. РАН: серия “Энергетика”. — 2006. — № 2. — С. 2–11.
19. Hori J, Takao J. Алюминиевые сплавы для первичных элементов // “Electrochem Acta”. — 1985. — Т. 30. — № 9. — С. 1121–1124.
20. Cells-pumping aluminium air battery for energy supply // Ruch. J. Progr. Batteries and Sol Cells. — 1984. — № 5. — С. 339.
21. Каталитическая активность катодов для алюминий-воздушных источников тока с нейтральным электролитом / М. В. Уминский, Ф. В. Макордей, С. В. Ленков, Т. И. Иванова, Н. М. Ткаченко // Укр. хим. журн. — 1997. — Т. 63, № 6. — С. 118–122.
22. Разработка и исследование алюминий-воздушных источников тока для электромобиля / Ф. В. Макордей, И. П. Колесникова, В. Ю. Баклан, М. В. Уминский, А. В. Колесников // Вісник ОНУ. Хімія. — 2003. — Т. 8, №4. — С. 148–163.
23. Кочнев Е. Д. Городской автомобиль — проблемы, перспективы. М.: Техника, 1979. — С. 24–29.
24. Макордей Ф. В., Короленко С. Д., Коноваленко Л. Д. Розробка та вивчення резервних джерел струму // Вісник ОНУ. Хімія. — 2002. — Т. 6, № 7. — С. 113–120.
25. Пат. 4528249 США, МКИ Н01 М 12/06. Воздушно-литиевый генератор и способ его работы / Galbraith Andrew D. Оpubл. 09.07.85.

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

Одеський національний університет ім. І. І. Мечникова,
Проблемна науково-дослідна лабораторія паливних елементів
Вул. Дворянська, 2, Одеса, 65026, Україна

ХІМІЧНІ ДЖЕРЕЛА СТРУМУ СИСТЕМИ МЕТАЛ-ПОВІТРЯ

Резюме

Розробка хімічних джерел струму (ХДС) з високою питомою енергією проводиться постійно у всьому світі. Найменш розробленим різновидом ХДС є джерела метал-повітря з витрачаємим металевим анодом та окислювачем - киснем повітря. Найбільш дослідженими та розробленими ХДС такого типу є електрохімічні системи: цинк-повітря, алюміній-повітря, залізо-повітря та магній-повітря. Основною проблемою розробки та використання їх є створення стабільного та дешевого катода.

Ключові слова: джерела струму, метал-повітряні елементи, катоди, електрохімічна ємність.

F. V. Makordey, M. V. Uminskiy, I. P. Kolesnikova, N. M. Schadnuh

I. I. Mechnikova National University of Odessa,

Research Laboratory of Full cells,

Str. Dvoryanskaya, 2, Odessa, 65026, Ukraine

CHEMICAL SOURCES OF A CURRENT OF SYSTEM METAL-AIR

Summary

The development of chemical sources of a current (CSC) with high specific energy is conducted constantly all over the world. One of version such CSC are sources with spent by metal anodes and oxidizer-oxygen of air. The most investigated and developed CSC of such type electrochemical systems the zinc - air, aluminium - air, iron - air and magnesium -air are/ A main problem of development and use them is creation of the stable and cheap cathode.

Keywords: sources of a current, metal-air elements, cathodes, electrochemical capacity.

УДК 546.562-386:547.497

Т. В. Кокшарова, И. С. Гриценко, С. Э. Самбурский, Н. А. Баранов

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

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ МЕДНЫХ СОЛЕЙ НЕОРГАНИЧЕСКИХ И ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ С 4-ФЕНИЛСЕМИКАРБАЗИДОМ

Синтезированы комплексы хлорида, нитрата, сульфата, валерата, бензоата, оксалата и фталата меди(II) с 4-фенилсемикарбазидом. Полученные соединения охарактеризованы методами химического анализа, ИК спектроскопии и термогравиметрии.

Ключевые слова: 4-фенилсемикарбазид, медь, координационные соединения, соли

Ранее [1] нами были получены комплексы хлоридов и нитратов кобальта(II), никеля(II) и меди(II) с 4-фенилсемикарбазидом и проведено их сравнение с известными из литературы [2] соответствующими перхлоратными комплексами. Установлено, что для нитратных соединений число координированных молекул 4-фенилсемикарбазида выше, чем для хлоридных и перхлоратных. Представляет интерес проследить, зависят ли координационные возможности по отношению к данному лиганду и для солей с другими анионами неорганических и органических кислот. Целью настоящей работы было исследование взаимодействия сульфата, валерата (соль насыщенной монокарбоновой кислоты), бензоата (соль аренмонокарбоновой кислоты), оксалата (соль насыщенной дикарбоновой кислоты) и фталата (соль арендикарбоновой кислоты) меди(II) с 4-фенилсемикарбазидом (L), а также изучение состава и строения полученных продуктов.

Материалы и методы исследования

В качестве исходных реагентов для синтеза соединений использовали хлорид и сульфат меди(II), гидроксид натрия, валериановую, бензойную, щавелевую, фталевую кислоты и 4-фенилсемикарбазид марки «ч.д.а.».

ИК-спектры снимали на приборе Perkin-Elmer SPECTRUM BX II FT-IR, образцы готовили в виде таблеток с KBr. Термогравиметрии снимали на дериватографе системы Paulik-Paulik-Erdey на воздухе, скорость нагрева составляла 10 град/мин. В выделенных соединениях определяли содержание металлов методом комплексонометрии [3], азота — по методу Дюма [4].

Координационные соединения хлорида, нитрата, сульфата, валерата, бензоата, оксалата и фталата меди(II) с 4-фенилсемикарбазидом синтезировали по следующим методикам.

Получение комплексов. I. 0.755 г L (0.005 моль) растворяли при нагревании в 20 мл спирта. Порциями при тщательном перемешивании к теплomu раствору прибавляли 0.855 г (0.005 моль) сухого $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Уже от первой порции получалась кремообразная масса зеленого цвета. После прибавления всей навески

соли к смеси постепенно прибавляли 40 мл воды и снова перемешивали полученный осадок.

II. 0.755 г L (0.005 моль) растворяли при нагревании в 20 мл спирта. 1.21 г (0.005 моль) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ растворяли в 10 мл воды. Порциями при перемешивании прибавляли водный раствор соли к спиртовому раствору лиганда. От первой порции раствор зеленел, затем мутнел. После прибавления всей навески соли появлялся осадок цвета морской волны, который оставляли для созревания на сутки.

III. 0.755 г L (0.005 моль) растворяли в 15 мл кипящей воды. 1.25 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0.005 моль) растворяли в 10 мл теплой воды. Порциями при перемешивании прибавляли раствор соли к раствору лиганда. После прибавления всей навески соли получалась кремообразная масса бледно-зеленого цвета.

IV. 0.755 г L (0.005 моль) растворяли при нагревании в 20 мл спирта. Порциями при тщательном перемешивании к теплому раствору прибавляли 0.755 г (0.0025 моль) сухого валерата меди(II). Каждая порция соли сразу превращалась в мелкодисперсный осадок горохового цвета. После прибавления всей навески соли получалась смесь горохового цвета с консистенцией молока, к которой постепенно прибавляли 50 мл воды, перемешивали, оставляли для созревания на сутки.

V. 0.755 г L (0.005 моль) растворяли при нагревании в 20 мл спирта. Порциями при тщательном перемешивании к теплому раствору прибавляли 0.855 г (0.0025 моль) сухого бензоата меди(II). Каждая порция соли сразу превращалась в мелкодисперсный осадок горохового цвета, но после прибавления всей навески часть бензоата меди(II) оставалась непрореагировавшей. Смесь перемешивали на магнитной мешалке до достижения осадком однородности. Получалась смесь горохового цвета с консистенцией молока, к которой постепенно прибавляли 50 мл воды, перемешивали, оставляли для созревания на сутки.

VI. 0.755 г L (0.005 моль) растворяли в 20 мл кипящей воды. Порциями при перемешивании к горячему раствору прибавляли 0.40 г (0.0025 моль) сухого оксалата меди(II). Каждая порция сразу растворялась и выпадал хлопьевидный осадок зеленовато-голубого цвета. Оставляли для охлаждения и созревания осадка на 2 часа.

VII. 0.755 г L (0.005 моль) растворяли при нагревании в 20 мл спирта. Порциями при тщательном перемешивании к теплому раствору прибавляли 0.615 г (0.0025 моль) сухого фталата меди(II). Каждая порция соли сразу превращалась в творожистую массу бирюзово-голубого цвета. После прибавления всей навески соли получалась кремообразная масса, к которой постепенно прибавляли 40 мл воды и снова перемешивали.

Все полученные осадки I–VII отфильтровывали через фильтр Шотта, тщательно промывали водой и сушили в эксикаторе над CaCl_2 до постоянной массы.

Результаты исследования и их анализ

Результаты химического анализа синтезированных соединений, представленные в табл. 1, свидетельствуют о том, что анион взятой для синтеза соли оказывает влияние на количество координированных медью молекул 4-фенилсемикарбазида. Для нитрата и фталата реализуются комплексы состава $\text{Cu} : \text{L} 1 : 3$, тогда как во всех остальных исследованных случаях — $1 : 2$. Возможно, что и для нитрата, и для фталата большее число координированных молекулярных лигандов обусловлено меньшей склонностью к координации ацидолигандов, в результате чего последние оказываются вытесненными во внешнюю сферу, а 4-фенилсемикарбазид

имеет возможность занять большее число координационных мест во внутренней сфере по сравнению с комплексами, содержащими другие ацидолиганды.

Таблица 1
Результаты химического анализа и цвет комплексов солей меди(II) с 4-фенилсемикарбазидом

№ п/п	Соединение	М, %		N, %		Цвет
		найдено	вычислено	найдено	вычислено	
I	[CuL ₂]Cl ₂	14.9	14.6	19.1	19.2	темно-зеленый
II	[CuL ₃](NO ₃) ₂	10.0	10.0	24.1	24.0	темно-зеленый
III	[CuL ₂]SO ₄	14.3	13.9	18.1	18.2	грязно-зеленый
IV	[CuL ₂](Val) ₂	11.7	11.3	14.4	14.8	зеленый
V	[CuL ₂](Benz) ₂	10.9	10.5	13.9	13.8	гороховый
VI	[CuL ₂ Ox]	14.5	14.1	18.1	18.5	зеленовато-голубой
VII	[CuL ₃]Ft	9.1	9.4	18.4	18.5	сери-зеленый

Отнесение основных полос поглощения в ИК спектрах 4-фенилсемикарбазида и его комплексов (табл. 2) сделано на основе литературных данных [5–7] о координационных соединениях незамещенного семикарбазида. Важнейшими полосами в спектре свободного 4-фенилсемикарбазида являются очень сильная полоса в области 1700 см⁻¹, связанная с колебаниями $\nu(\text{C}=\text{O})$, и средняя по интенсивности полоса в области 1550 см⁻¹, обусловленная колебаниями $\nu(\text{CN})$. Для всех комплексов при комплексообразовании первая полоса понижается, а вторая повышается. При этом в случае оксалатного комплекса величины сдвигов указанных полос существенно меньше, чем для всех остальных соединений. Это позволяет предположить бидентатную координацию 4-фенилсемикарбазида через атом кислорода и атом азота гидразинового остатка для большинства комплексов и монодентатную только через кислород для оксалата.

Согласно [8], для свободного нитрат-иона характерна полоса при 1390 см⁻¹ (валентное колебание ν_3), которая у координированного нитрат-иона должна расщепляться на две полосы. Для нитратного соединения полоса около 1385 см⁻¹ является вообще наиболее интенсивной во всем ИК спектре, что свидетельствует в пользу внешнесферного характера иона NO₃⁻.

В ИК спектре сульфатного комплекса нет новых по сравнению со спектром 4-фенилсемикарбазида полос в области 970–995 и 438–462 см⁻¹, которые должны проявляться в том случае, когда сульфат-ион координирован к иону металла [8]. Следовательно, следует предполагать внешнесферный характер сульфат-аниона.

Карбоксилат-анионы, как правило, координированы с ионами металлов бидентатно. Отщепление протона от карбоксильной группы карбоновой кислоты приводит к тому, что атомы кислорода становятся равноценными. При этом в ИК спектрах исчезают полосы карбонильного поглощения и появляются две новые полосы в области 1550–1610 см⁻¹ и 1300–1400 см⁻¹ (антисимметричные и симметричные колебания группы COO⁻) [8]. Нарушение равноценности связей в группе COO⁻ в результате образования из простых карбоксилатов смешаннолигандных координационных соединений должно было бы привести к возрастанию разности частот поглощения $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ и $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$. В ИК спектрах полученных нами соединений карбоксилатов меди(II) с 4-фенилсемикарбазидом, за исклю-

чением оксалатного, происходит не увеличение, а уменьшение разности частот поглощения $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ и $\nu_s(\text{COO}^-)$, т.е. величины $\Delta\nu(\text{COO}^-)$ являются отрицательными. Следовательно, есть основания полагать, что в данном случае происходит даже некоторое выравнивание связей в карбоксилат-анионах. Такая картина вероятнее всего обусловлена тем, что анионы в результате взаимодействия исходных солей с 4-фенилсемикарбазидом оказываются вовсе не связанными с медью, что соответствует их вытеснению во внешнюю сферу координационных соединений. Ранее [9] нами был получен комплекс никеля(II) с тиосемикарбазидом со фталат-анионом во внешней сфере, для которого величина $\Delta\nu(\text{COO}^-)$ составляла -15 см^{-1} , причем внешнесферный характер аниона был подтвержден кондуктометрически. В случае оксалатного комплекса величина $\Delta\nu(\text{COO}^-)$ вообще не претерпевает изменений, что, очевидно, свидетельствует о сохранении симметрии оксалат-аниона в результате образования комплекса с 4-фенилсемикарбазидом. Авторы [10] считают подтверждением мостикового характера оксалат-иона в комплексе оксалата меди(II) с бис(2-пиридилкарбонил)амид-анионом наличие в ИК спектре полос поглощения $\nu_{as}(\text{CO})$ при 1640 см^{-1} и $\delta(\text{OCO})$ при 790 см^{-1} . В нашем случае присутствуют соответствующие полосы поглощения при 1641 и 796 см^{-1} , что позволяет также считать оксалат-анион мостиковым. Для бидентатной координации оксалат-аниона без образования мостика, согласно [11], следовало бы ожидать присутствия в ИК спектре полосы чуть выше 1700 см^{-1} , относимой к некоординированной группе CO оксалат-аниона, чего в нашем случае не наблюдается.

Таблица 2

Данные ИК спектров 4-фенилсемикарбазида и его комплексов с солями меди(II)

Соединение	$\nu(\text{NH})$	$\nu(\text{C=O})$	$\nu(\text{CN})$	$\delta(\text{NH}_2)$	$\nu_{as}(\text{COO}^-)$	$\nu_s(\text{COO}^-)$	$\Delta\nu(\text{COO}^-)$	$\Delta\Delta\nu(\text{COO}^-)$
L	3359, 3339, 3304, 3261	1700	1550	1650, 1620				
$[\text{CuL}_2]\text{Cl}_2$	3443, 3334, 3224	1670	1575	1650				
$[\text{CuL}_3](\text{NO}_3)_2$	3450, 3244	1670	1585	1630, 1605				
$[\text{CuL}_2]\text{SO}_4$	3227, 3102, 3028	1664	1593	1620				
$\text{Cu}(\text{Val})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$					1587	1417	170	
$[\text{CuL}_2](\text{Val})_2$	3435, 3306	1670	1560	1649	1597	1448	149	-21
$\text{Cu}(\text{Benz})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$					1591	1434	157	
$[\text{CuL}_2](\text{Benz})_2$	3311, 3059	1680	1567	1649	1598	1447	151	-6
$\text{Cu}(\text{Ox}) \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$					1660	1433	227	

Окончание таблицы 2

Соединение	ν (NH)	ν (C=O)	ν (CN)	δ (NH ₂)	ν_{as} (COO ⁻)	ν_s (COO ⁻)	$\Delta\nu$ (COO ⁻)	$\Delta\Delta\nu$ (COO ⁻)
[CuL ₂ Ox]	3440, 3369, 3304, 3250, 3180	1690	1558	1660 плечо	1641	1414	227	0
Cu(Ft)·H ₂ O					1530	1410, 1350	120, 180	
[CuL ₃]Ft	3222	1671	1595	1617	1560	1446, 1406	114, 154	-6, -26

Анализ данных термогравиметрии (табл. 3) показывает, что анионы оказывают довольно существенное влияние на ход термолитиза. Для хлоридного соединения термическое разложение начинается с эндоэффекта, сопровождающегося заметной потерей массы, тогда как для остальных комплексов первая стадия термолитиза является экзотермической. Для нитратного, сульфатного и валератного соединений до 500°C наблюдаются по два экзоэффекта, для фталатного — три экзоэффекта. Можно предполагать, что для бензоатного и оксалатного соединений начальные стадии термолитиза являются сходными, поскольку первым эффектом является экзотермический, а вторым — эндотермический, причем соответствующие температуры обоих эффектов довольно близки и для бензоата, и для оксалата. Термическая устойчивость координационных соединений меди(II) с 4-фенилсемикарбазидом показывает зависимость и от стехиометрии. Комплексы состава M : L = 1 : 2 являются несколько более устойчивыми, чем комплексы состава 1 : 3.

Таким образом, синтезированным координационным соединениям меди(II) с 4-фенилсемикарбазидом можно приписать следующие координационные узлы: CuO₄ для оксалатного соединения (VI), Cu(NO₃)₃ для нитратного (II) и фталатного (VII) и Cu(NO)₂ для остальных соединений (I, III–V).

Таблица 3

**Результаты термогравиметрического анализа комплексов солей меди(II)
с 4-фенилсемикарбазидом**

Соединение	Эндоэффекты		Экзоэффекты		Общая убыль массы, %
	t, °C	Δm , %	t, °C	Δm , %	
[CuL ₂]Cl ₂	125-220(180)	24.7	220-440(360)	35.8	63.7
[CuL ₃](NO ₃) ₂			87-367(205) 367-470(430)	50.3 20.6	80.0
[CuL ₂]SO ₄			138-218(185) 248-400(310)	42.3 14.4	59.4
[CuL ₂](Val) ₂			170-260(215) 260-443(380)	41.0 20.5	78.8
[CuL ₂](Benz) ₂	250-362(280)	18.9	155-245(183) 362-440(408)	33.4 3.8	61.6
[CuL ₂ Ox]	210-248(235)	23.7	150-210(178) 248-320(290)	22.2 23.7	77.8
[CuL ₃]Ft			100-150(120) 190-250(230) 260-462(385)	22.9 17.8 39.0	85.9

Литература

1. Кокшарова Т. В., Самбурский С. Э. Координационные соединения хлоридов и нитратов кобальта(II), никеля(II) и меди(II) с 4-фенилсемикарбазидом // Вісник Одеського національного університету. «Хімія». — 2007. — Т. 12, № 1. — С.
2. Савельева З. А., Ларионов С. В. Комплексные соединения никеля, кобальта, меди с 4-фенилсемикарбазидом и 4-фенилтиосемикарбазидом // Ж. неорган. химии. — 1991. — Т. 36. — № 1. — С. 83–87.
3. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. — М.: Химия, 1970. — 255 с.
4. Климова В. А. Основные микрометоды анализа органических соединений. М.: Химия, 1975. — 224 с.
5. Комплексы меди с этилендиамином и семикарбазидом, содержащие гексанитрокобальтат(3-)–ион / З. А. Савельева, Е. Г. Богуславский, Л. А. Шелудякова, С. В. Ларионов // Изв. СО АН СССР. Хим. н. — 1990. — № 2. — С. 38–44.
6. Кристаллическая и молекулярная структура $Zn(H_2NNHCONH_2)Cl_2$ и $ZnCl_2 \cdot 2(H_2NCONHNH_2 \cdot HCl)$ / Е. Б. Чуکلанова, А. Токтомаматов, Б. Мурзубраимов, А. И. Гусев // Коорд. химия. — 1988. — Т. 14. — № 4. — С. 519–523.
7. Campbell M. J. M., Grzeskowiak R. Some copper complexes of semicarbazide // J. Inorg. and Nucl. Chem. — 1968. — Vol. 30. — N 7. — P. 1865–1871.
8. Кукушкин Ю. Н. Химия координационных соединений. — М.: В. школа, 1985. — 455 с.
9. Кокшарова Т. В., Присяжнюк А. И. Комплексные соединения карбоксилатов никеля(II) с тиосемикарбазидом // Укр. хим. ж. — 1989. — Т. 55, № 12. — С. 1244–1247.
10. Syntheses, crystal structures and magnetic properties of chromato-, sulfato-, and oxalato-bridged dinuclear copper(II) complexes / M. L. Calatayud, I. Castro, J. Sletten, F. Lloret, M. Julve // Inorg. Chim. Acta. — 2000. — Vol. 300–302. — P. 846–854.
11. Preparation, crystal structures and spectroscopic characterization of oxalate copper(II) complexes containing the nitrogen ligands 4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridine and di(2-pyridyl)sulfide / D. M. De Faria, M. I. Yoshida, C. B. Pinheiro, K. J. Guedes, K. Krambrock, R. Diniz, L. F. C. De Oliveira, F. C. Machado // Polyhedron. — 2007. — V. 26. — N 15. — P. 4525–4532.

Т. В. Кокшарова, И. С. Гриценко, С. Е. Самбурский, М. О. Баранов

Одесский национальный университет,
кафедра неорганической химии та химической экологии,
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65026, Украина

КООРДИНАЦІЙНІ СПОЛУКИ РІЗНИХ СОЛЕЙ МІДІ(II) З 4-ФЕНІЛСЕМІКАРБАЗИДОМ

Резюме

Синтезовано комплекси хлориду, нітрату, сульфату, валерату, бензоату, оксалату та фталату міді(II) з 4-фенілсемікарбазидом. Добути сполуки охарактеризовані методами хімічного аналізу, ІЧ спектроскопії та термогравіметрії.

Ключові слова: 4-фенілсемікарбазид, мідь, координаційні сполуки, солі.

T. V. Koksharova, I. S. Gritsenko, S. E. Samburskiy, M. O. Baranov

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

VARIOUS COPPER(II) SALTS COMPLEXES WITH 4-PHENYLSEMICARBAZIDE

Summary

The complexes of copper(II) chloride, nitrate, sulphate, valerate, benzoate, oxalate, phthalate with 4-phenylsemicarbazide have been synthesized. The compounds obtained have been characterized by chemical analysis, IR spectra and thermogravimetry methods.

Keywords: 4-phenylsemicarbazide, copper, complexes, salts.

Зміст

Н. Ф. Федько, Д. Г. Купріян, В. В. Ведута, Г. В. П'янова, В. Ф. Анікін Методи синтезу похідних нафталіміду та їх використання як аналітичних реагентів.....	81
В. Ф. Сазонова, М. А. Кожемяк, Ю. Е. Скубська Інтенсифікація процесу флотаційного виділення тонкоемульгованої пеларгонової кислоти	102
Л. М. Солдаткіна, Є. В. Сагайдак Вивчення сумісної адсорбції кислотного жовтогогарячого і додецилсульфату натрію на активованому вугіллі БАВ-А.....	113
Л. В. Гришук, [Е. І. Іванов], Г. М. Турянська Синтез нових 6-R-1,2-дигідрохінолін-2-онів	120
О. Д. Андріанов, І. О. Кузнєцова Термодинамічні чинники та електрокаталітична активність потрійних дисперсних сплавів Ni-Cr-Mn	124
Ю. В. Ішков, С. В. Водзінський, Г. М. Кириченко, В. М. Ганевич Синтез та властивості мезо-формілпорфіринів.....	129
Т. А. Сивак, О. Е. Марцинко, С. Е. Самбурський, І. Й. Сейфулліна Синтез та дослідження етилендіамінтетраацетатогідроксігерманатів s-(Mg, Ca, Ba) та d-(Mn) металів.....	135
В. О. Хромишев Полімерний композиційний матеріал для антикорозійних покриттів.....	142
Інформація про XXIII Міжнародну Чугаєвську конференцію з хімії координаційних сполук	146
Інформація для авторів	149

Содержание

Н. Ф. Федько, Д. Г. Куприян, В. В. Ведута, Г. В. Пьянкова, В. Ф. Аникин Методы синтеза производных нафталимида и их использование в качестве аналитических реагентов	81
В. Ф. Сазонова, М. А. Кожемяк, Ю. Э. Скубская Интенсификация процесса флотационного выделения тонкоэмульгированной пеларгоновой кислоты	102
Л. М. Солдаткина, Е. В. Сагайдак Исследование совместной адсорбции кислотного оранжевого и додецилсульфата натрия на активированном угле БАУ-А	113
Л. В. Грищук, Э. И. Иванов, А. М. Турянская Синтез новых 6-R-1,2-дигидрохинолин-2-онов.....	120
А. Д. Андреянов, И. А. Кузнецова Термодинамические факторы и электрокаталитическая активность тройных дисперсных сплавов Ni-Cr-Mn.....	124
Ю. В. Ишков, С. В. Водзинский, А. М. Кириченко, В. Н. Ганевич Синтез и свойства <i>мезо</i> -формилпорфиринов	129
Т. А. Сывак, Е. Э. Марцинко, С. Э. Самбурский, И. И. Сейфуллина Синтез и исследование этилендиаминтетраацетатогидроксигерманатов s-(Mg, Ca, Ba) и d-(Mn) металлов	135
В. А. Хромышев Полимерный композиционный материал для антикоррозионных покрытий.....	142
Информация о XXIII Международной Чугаевской Конференции по химии координационных соединений.....	146
Информация для авторов.....	149

УДК 547.657:547.1-304.2

Н. Ф. Федько, Д. Г. Купріян, В. В. Ведута, Г. В. П'янкова, В. Ф. АнікінОдеський національний університет імені І. І. Мечникова,
кафедра органічної хімії,
вул. Дворянська, 2, 65026, Одеса, Україна**МЕТОДИ СИНТЕЗУ ПОХІДНИХ НАФТАЛІМІДУ
ТА ЇХ ВИКОРИСТАННЯ ЯК АНАЛІТИЧНИХ РЕАГЕНТІВ**

Систематизовані літературні дані про методи отримання заміщених нафталімідів та про їх застосування для флуориметричного визначення малих кількостей неорганічних та органічних сполук.

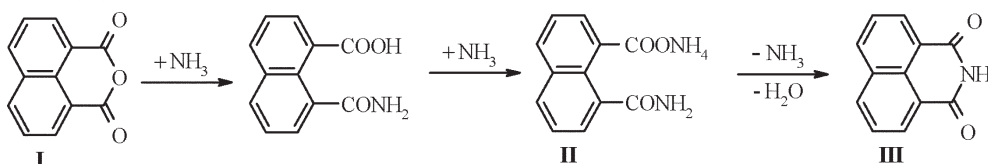
Ключові слова: нафталевий ангідрид, нафталімід, аміноліз, алкілування.

Нафталімід (1*H*-бенз[de]ізохінолін-1,3(2*H*)-діон) і його *N*-алкілпохідні знайшли застосування в різних областях науки і техніки завдяки своїм фотохромним властивостям. Крім того, в кінці 80-х років XX століття була встановлена здатність заміщених в ароматичному ядрі *N*-алкілнафталімідів до специфічного зв'язування з деякими біологічними речовинами і тканинами, що дозволило використовувати сполуки даного класу в біології і медицині як флуоресцентні зонди при дослідженнях пухлин різних типів та як субстанції протиракових і антивірусних препаратів. З огляду на це, інтерес до заміщених *N*-алкілнафталімідів залишається на достатньо високому рівні і в наш час.

Єдиною оглядовою роботою в вітчизняній літературі, в якій значна увага приділяється нафталіміду та його похідним, є монографія М.М. Дашевського "Аценафтен" [1], яка була видана ще в 1966 р. Метою даної публікації є узагальнення літературних даних за останні 30 років про методи синтезу заміщених нафталімідів та про їх використання як сенсорів на деякі катіони, аніони та органічні молекули.

1. Методи отримання *N*-заміщених нафталімідів

Одним із основних методів отримання *N*-алкілнафталімідів є взаємодія нафталевих ангідридів з первинними амінами. Першою роботою з встановлення стадійності реакції утворення різноманітних нафталімідів була публікація Каришина і Кустола [2]. Ними було встановлено, що ангідрид нафталевої кислоти (**I**) і його моногалогено- і мононітропохідні дуже легко перетворюються в відповідні іміди при нагріванні їх з 15–16%-м водним розчином аміаку до 60–90°C на протязі 25–30 хвилин. Вихід імідів досягає 98%. Перетворення нафталевого ангідриду в цих умовах протікає через амонійну сіль моноаміду нафталевої кислоти (**II**).

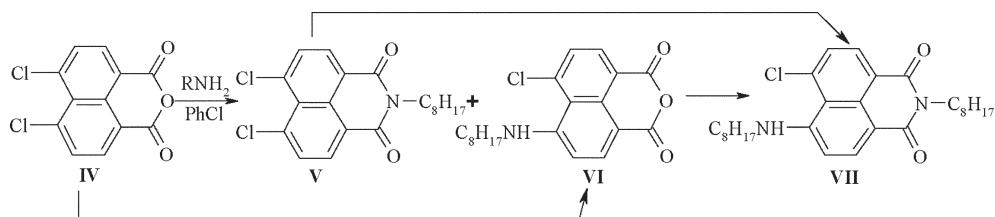


Процес утворення амонійної солі моноаміду нафталевої кислоти (II) енергійно протікає вже при 50–60°C. Ця сіль добре розчинна в воді, але дуже нестійка і при кип'ятінні розчину майже повністю перетворюється в нафталімід (III). При підкисленні розчину солі соляною кислотою випадає в осад моноамід нафталевої кислоти, який при кип'ятінні з водою або висушуванні перетворюється на 96% в нафталевий ангідрид і на 4% в нафталімід. Була також виділена в вільному стані калієва сіль моноаміду нафталевої кислоти. Це підтверджує існування в розчині амонійної солі моноаміду нафталевої кислоти як проміжного продукту в процесі утворення нафталіміду. Аналогічно перебігають реакції з монозаміщеними нафталевими ангідридами.

Внаслідок значно меншої розчинності в воді ангідриди дигалогенонафталевих кислот вони перетворюються в іміди тільки при використанні надлишку водного аміаку і тривалого кип'ятіння. 4,5-Дихлоро- і 4-бromo-5-хлоронафталіміди одержуються з хорошими виходами, якщо проводити реакцію в присутності нітробензолу [2].

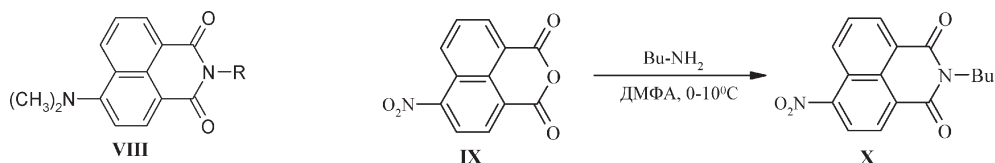
В випадку взаємодії 4- або 4,5-галогено- і нітрозаміщених нафталевих ангідридів з первинними аміносполуками протікають конкурентні реакції ацилювання аміногрупи з утворенням N-алкілгалогенонафталімідів і арилювання з утворенням алкіламінонафталевих ангідридів.

Так, автори роботи [3] встановили, що аміноліз 4,5-дихлоронафталенового ангідриду (IV) октиламіном в хлоробензолі з утворенням 4-октиламіно-N-октил-5-хлоронафталіміду (VII) протікає за двома маршрутами: через утворення N-октил-4,5-дихлоронафталіміду (V) і 4-октиламіно-5-хлоронафталенового ангідриду (VI).

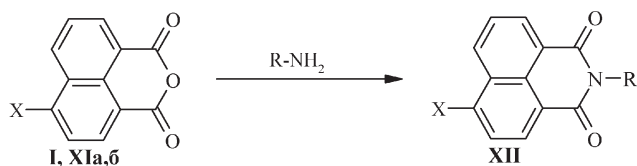


При амінуванні 4-хлоро-, 4-бromo-, 4-нітронафталевих ангідридів і натрієвої солі 4-сульфонафталенового ангідриду алкіламінами в апротонних розчинниках (*o*-дихлоробензол, нітробензол, диметилформамід, гексаметилфосфортриамід, N-метилпіролідон) утворюються як 4-галогено- і нітро-N-алкілнафталіміди, так і 4-алкіламіно-N-алкілнафталіміди [4, 5]. При використанні в якості розчинника ДМФА спостерігалось утворення ще одного продукту реакції нуклеофільного заміщення – 4-диметиламіно-N-алкілнафталіміду (VIII) [4].

Авторам [5] вдалося запобігти протіканню процесу нуклеофільного заміщення і отримати з високим виходом 4-нітро-N-бутилнафталімід (X) при проведенні реакції 4-нітронафталенового ангідриду (IX) з *n*-бутиламіном в диметилформаміді при температурі 0–10°C.



Для проведення амінування нафталевих ангідридів відомі приклади використання як розчинників води, піридину, тетрагідрофурану, толуолу. Так, 4-бромо-N-метилнафталімід (**XIIe**) був отриманий при перемішуванні при кімнатній температурі водного розчину метиламіну з 4-бромонафталевим ангідридом (**XIb**) [6]. При нагріванні суспензії нафталенового (**I**) чи 4-хлоронафталенового ангідриду (**XIa**) в воді з надлишком відповідного діаміну чи моноетаноламіну одержані відповідні аміноалкілнафталіміди (**XIIж-и**) та N-(β -гідроксіетил)іміди нафталевих кислот (**XIIr, e**) [7-8]. Автори [9, 10] застосували толуол в якості розчинника при проведенні реакції ацилювання аміносполуками 4-хлоронафталенового ангідриду (**XIa**). Виходи імідів (**XIIa-в, д**) складали 75–85%.

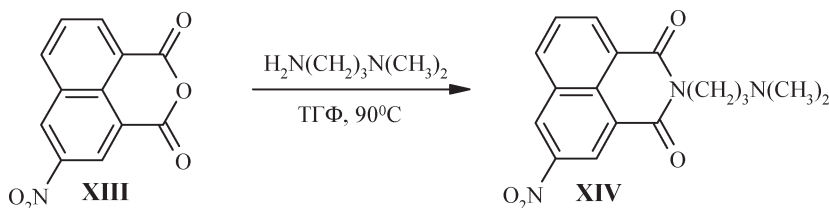


X=H (**I**), Cl (**XIa**), Br (**XIb**)

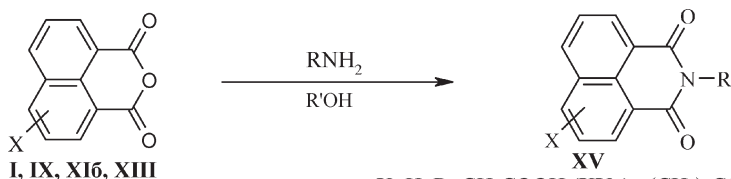
X=Cl, R = *n*-C₄H₉ (**XIIa**), *n*-C₆H₁₃ (**XIIб**), *n*-C₈H₁₇ (**XIIв**), (CH₂)₂OH (**XIIr**), (CH₂)₂N(C₂H₅)₂ (**XIIд**); X=Br, R=CH₃ (**XIIe**);

X=H, R=(CH₂)₂OH (**XIIe**), (CH₂)₂NH₂ (**XIIж**), (CH₂)₃NH₂ (**XIIз**), (CH₂)₄NH₂ (**XIIи**)

Аміноліз 3-нітронафталенового ангідриду (**XIII**) 3-(диметиламіно)пропіламіном в тетрагідрофурани при 90°C призвів до утворення іміду (**XIV**) [11].



При взаємодії заміщених нафталевих ангідридів з первинними амінами в спиртових розчинах одержуються тільки продукти ацилювання. Так, амінування незаміщеного (**I**), 4-бромо- (**XIb**), 3-нітро (**XIII**) і 4-нітронафталевих ангідридів (**IX**) в метанолі [5], етанолі [4, 12-21], ізопропанолі [22], *m*-крезолі [23, 24] первинними амінами були синтезовані відповідні N-заміщені нафталіміди (**XV a-з**).



X=H (**I**), 4-Br (**XIb**), 4-NO₂ (**IX**), 3-NO₂ (**XIII**)

X=H, R=CH₂COOH (**XVa**), (CH₂)₅COOH (**XVб**)

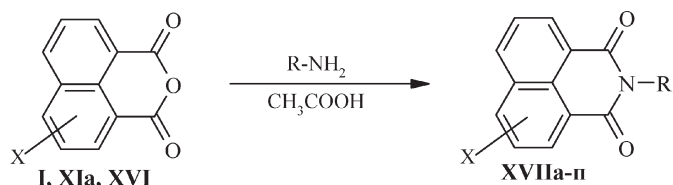
X=4-Br: R=CH₂CH₂OH (**XVв**), CH₂CH₂Ph (**XVr**); *n*-C₃H₇ (**XVд**);

X=4-NO₂: R=*n*-C₄H₉ (**XVe**), *n*-C₁₀H₂₁ (**XVe**), CH₂CH₂NH(CH₃)₂ (**XVж**);

X=3-NO₂, R=(CH₂)₂NH(CH₂)₂OH (**XVз**)

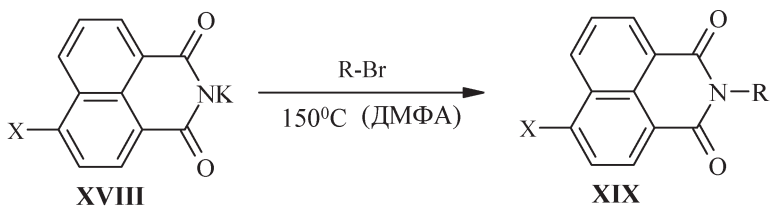
Використання безводної оцтової кислоти як розчинника для отримання N-алкілнафталімідів також дозволяє запобігти перебіганню реакції нуклеофільного заміщення в нафталіновому ядрі і одержати алкіліміди з високими виходами

і чистотою. В таких умовах були отримані продукти взаємодії нафталевих ангідридів з аліфатичними, ароматичними амінами, амінокислотами [25–34].



X = H (**I**): R = N=N-C₆H₅ (**XVIIa**), N=N-C₆H₄-OH (**XVIIб**); X = 4-Cl (**XIa**): R = CH₃ (**XVIIв**), *n*-Cl-Ph (**XVIIг**), *o*-CF₃-*n*-Cl-Ph (**XVIIд**); X = 4-NO₂ (**IX**): R = *n*-CH₃Ph (**XVIIе**), *n*-C₆H₁₃Ph (**XVIIе**), *n*-C₅H₁₁OCOPh (**XVIIж**), *n*-CH₃OPh (**XVIIз**), *n*-NO₂Ph (**XVIIи**), X = 3-Br (**XVI**): R = -Gly (**XVIIк**), -Ala (**XVIIл**), -L-Val (**XVIIм**), -L-Leu (**XVIIн**), -DL-Phe (**XVIIо**), -L-Tyr (**XVIIп**)

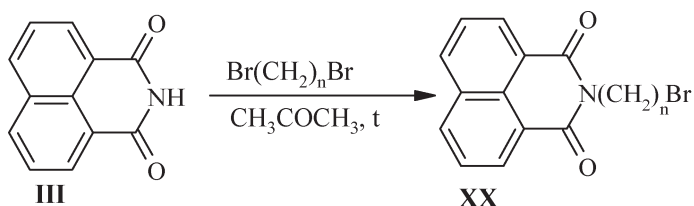
Іншим перспективним методом отримання N-алкілнафталімідів, що дозволяє однозначно запобігти протіканню реакції нуклеофільного заміщення, є алкілювання нафталімідів натрію чи калію галогеноалканами. Так, реакція нафталімідів калію (**XVIII**) з алкілбромідами проводилась в киплячому ДМФА [35] або безпосереднім нагріванням реагентів в запаяних трубках [36].



X = H (**XVIIIa**), Cl (**XVIIIб**), Br (**XVIIIв**)

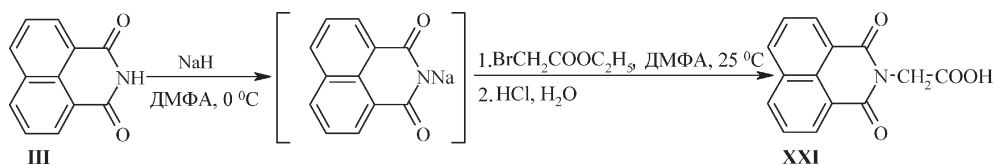
X = H, Cl, Br: R = CH₃ - C₁₂H₂₅

При кип'ятінні нафталімиду (**III**) з дибромалканами в ацетоні в присутності карбонату калію були отримані відповідні N-бромалкілнафталімід (**XXa-д**) [37].

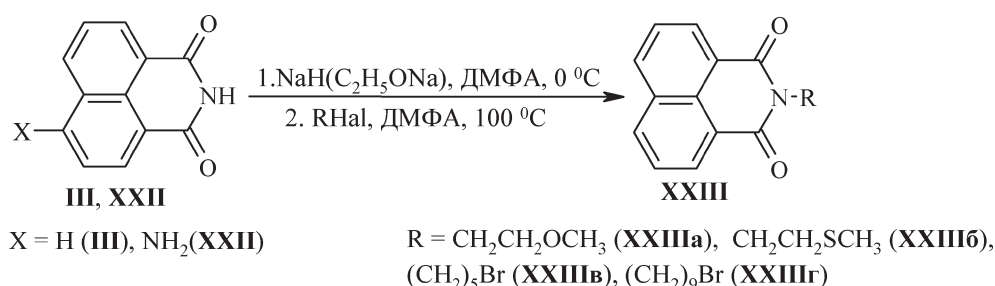


n = 1(**XXa**), 2(**XXб**), 3(**XXв**), 6(**XXг**), 8(**XXд**)

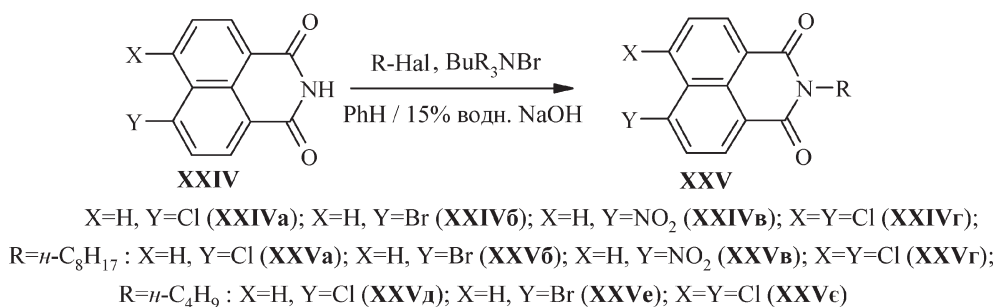
Перемішуванням суспензії нафталімиду (**III**) і гідриду натрію в ДМФА при 0°C, наступному додаванні до суміші етилбромоеацетату і проведенні реакції при кімнатній температурі був синтезований N-карбоетоксиметилнафталімід з виходом 98% [38]. Подальша обробка цього продукту соляною кислотою призвела до одержання N-карбоксиметилнафталімиду (**XXI**).



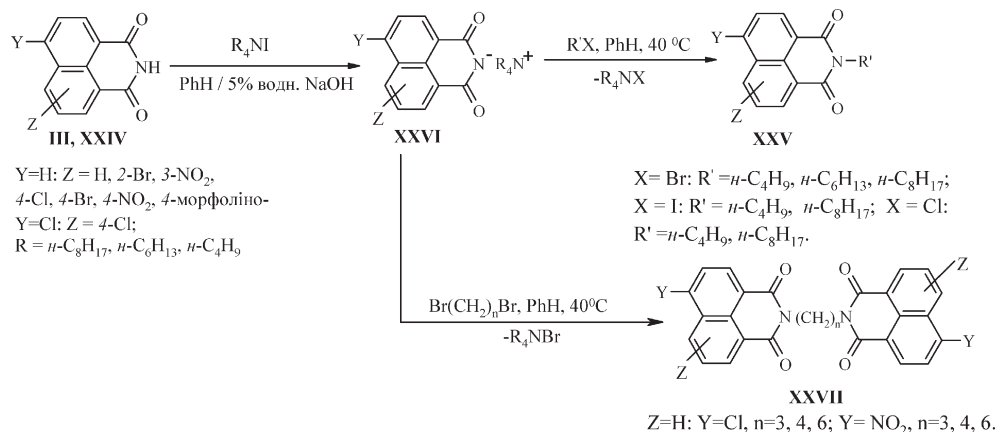
Додаванням до розчину незаміщеного (III) або 4-амінонафталіміду (XXII) в ДМФА еквімолярної кількості етоксиду або гідриду натрію, обробкою суміші відповідним алкілгалогенідом і проведенням реакції при 100 °С були отримані відповідні N-заміщені іміди (XXIII) [39–41].



Авторами [42] показано, що галогено- і нітропохідні N-алкілнафталіміди (XXIV) можуть бути одержані з високими виходами алкілуванням відповідних нафталімідів (XXVa-г) в умовах міжфазного каталізу солями тетраалкіламонію.



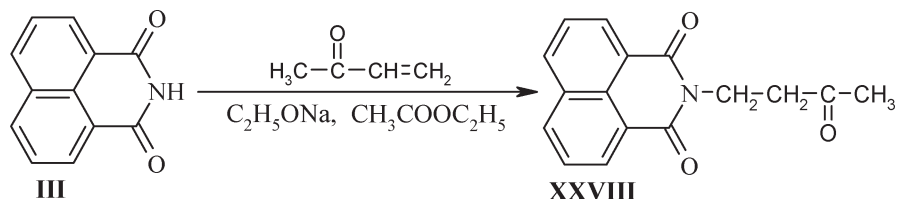
Ефективними нуклеофілами – донорами нафталімідного фрагменту в м'яких умовах виявилися тетраалкіламонійні солі нафталімідів (XXVI), які завдяки високій стійкості імідного циклу в водному лужному середовищі були отримані шляхом обміну аніонів і екстракції цільової солі в органічну фазу з виходами 93–98 %. Взаємодія сполук (XXVI) з алкілюючими агентами проходить за 25–45 хв з майже кількісними виходами N-алкілнафталімідів (XXV) та біс-нафталімідів (XXVII) [43].



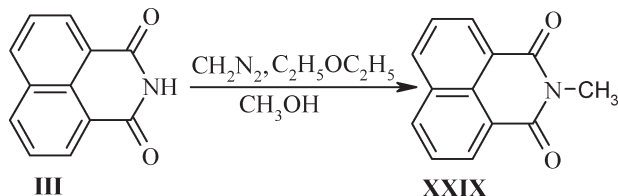
Автори [44] при синтезі N-(2-вінілоксиетил)нафталіміду і N-(2-вініл-оксигексил)нафталіміду з нафталіміду калію і відповідних хлороалкілвінільних етерів в якості каталізатору використовували дибензо-18-краун-6.

В роботі [45] повідомляється про ефективне N-арилування нафталіміду арилборними етерами в хлористому метилені в присутності ацетату купруму (II) та триетиламіну. При співвідношенні імід:етер:ацетат:амін = 1:3:2:3 і кімнатній температурі вихід N-феніл- і N-*n*-нітрофенілнафталімідів складає 78 % і 43 % відповідно. Реакції проводились в атмосфері кисню і з використанням молекулярних сит (4E) для запобігання гідролізу борних етерів.

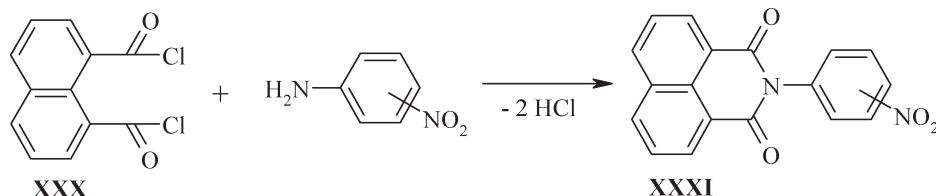
При нагріванні нафталіміду (III) з метилвінілкетонем в етилацетаті в присутності каталітичних кількостей етоксиду натрію був отриманий кетон (XXVIII), який містить N-нафталімідний фрагмент в β -положенні до карбонільної групи [46].



Метод отримання N-метилнафталіміду (XXIX) з використанням діазометану наведений в роботі [47]. Обробка розчину нафталіміду в метанолі етерним розчином діазометану при кімнатній температурі призвела до одержання продукту з виходом 85%.

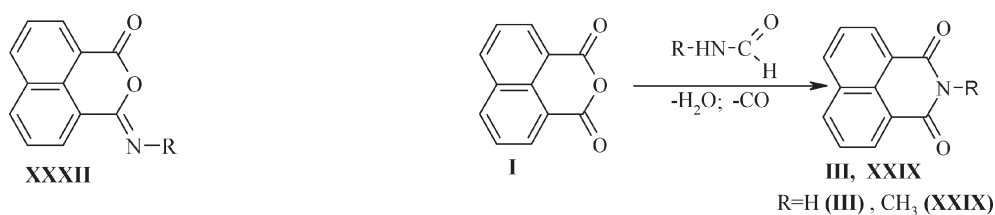


За даними роботи [48] конденсація 1,8-нафтоїлдихлориду (**XXX**) з *o*-, *m*-, *p*-нітроанілінами в бензолі призводить до утворення відповідних N-нітрофеніл-нафталімідів (**XXXI**).



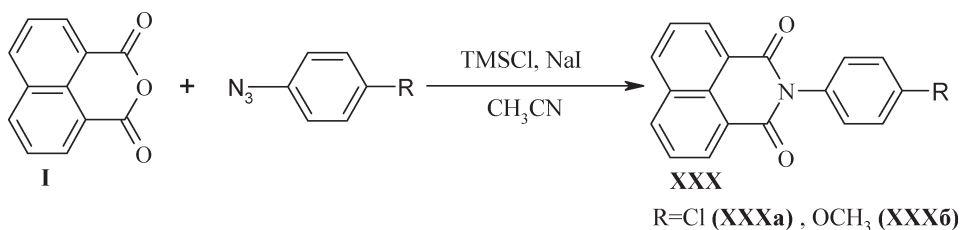
З метою в'ясування дійсної будови продуктів реакції, автори [49] відтворили експеримент роботи [48] і встановили, що в даних умовах відбувається утворення N-заміщених ізонафталімідів (**XXXII**), які стійкі до нагрівання та ізомеризуються в відповідні нафталіміди з кількісним виходом тільки під дією просторово утруднених вторинних амінів.

Реакція нафталенового ангідриду (**I**) з надлишком формаміду або N-метилформаміду при 120–180°C запропонована авторами [50] як простий і доступний метод синтезу нафталіміду (**III**) і N-метилнафталіміду (**XXIX**) відповідно.



Нафталімід та його 4-бромо- і 4-ацетамідопохідні можуть бути отримані з виходами 86–87% при мікрохвильовому опромінюванні суміші відповідного нафталенового ангідриду і формаміду на протязі 2 хв [51].

Заданими роботи [52] N-фенілзаміщені нафталіміди (**XXXa,б**) можна отримати з відповідних ангідридів і азидів при кімнатній температурі з використанням в якості відновника системи (CH₃)₃SiCl : NaI.

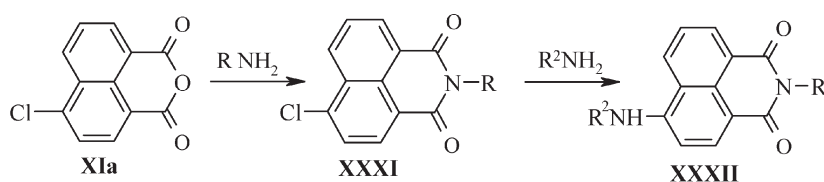


2. Нуклеофільне заміщення в галогено- та нітропохідних нафталіміду

В літературі описане використання реакцій ароматичного нуклеофільного заміщення для синтезу 4- і 4,5-N- та O-похідних нафталіміду. Показано, що при-

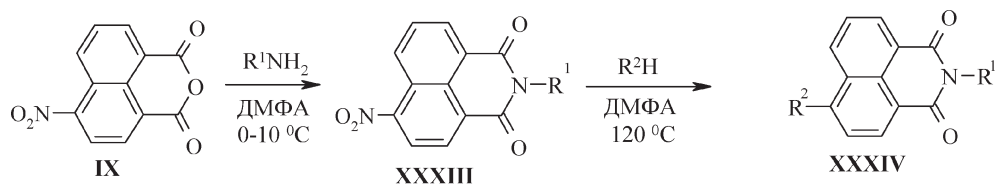
сутність в молекулі нафталіміду карбонільних груп в сумісності з такими типовими відхідними групами в реакціях S_NAg -типу, як нітрогрупа або галоген, буде забезпечувати достатню активацію субстрату [53-55]. При цьому можна чекати задовільних швидкостей процесу з сильними нуклеофілами, наприклад амінами або алкоксидами металів, що і знаходить підтвердження в літературних даних про реакції S_NAg на згаданих субстратах.

Автори [56, 57] синтезували 4-алкіламінопохідні N-заміщених нафталімідів (XXXIIa, б), проводячи аміноліз відповідних N-алкіл-4-хлоронафталімідів (XXXIa-в) первинними амінами в 2-метоксіетанолі або ДМФА. 4-Хлороіміди (XXXIa-в) були отримані ацилюванням аміну 4-хлоронафталевим ангідридом (XIa) в оцтовій кислоті або етанолі.



R=CH₃ (XXXIa), n-C₆H₄Cl (XXXIб), C₂H₅ (XXXIв); R²=(CH₂)₂OH (XXXIIa), (CH₂)₂NH₂ (XXXIIб)

Авторами [5] описаний синтез 4-алкіламіно- та 4-діалкіламіно-N-алкілзаміщених нафталімідів взаємодією 4-нітронафталенового ангідриду (IX) з первинними та вторинними амінами в ДМФА при 0-10 °С з наступним перетворенням в аміноіміди (XXXIVa-г) при підвищеній температурі. За дослідженнями авторів, реакційна здатність аліфатичних амінів в даних реакціях нуклеофільного заміщення зменшується при переході від первинних до вторинних амінів, тоді як реакції з арилами протікають набагато повільніше і потребують додаткової активації аміногрупи.

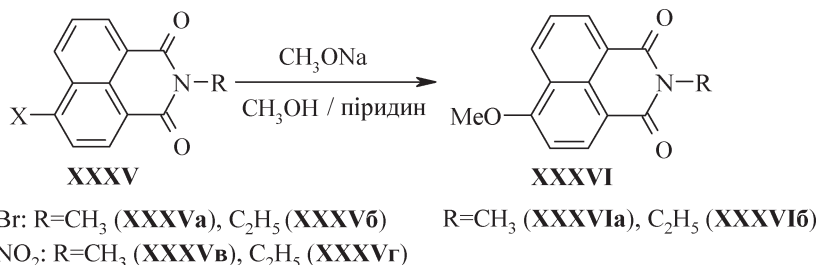


R¹=H (XXXIIIa) : R²=N(C₂H₅)₂ (XXXIVa), NH(CH₂)₂CH₃ (XXXIVб) ;

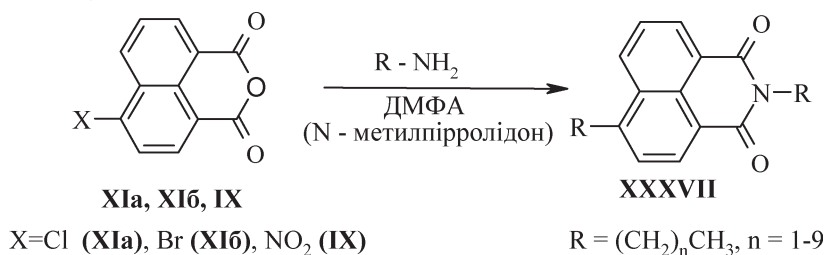
R¹=(CH₂)₂CH₃ (XXXIIIб) : R²=N(C₂H₅)₂ (XXXIVв), NH(CH₂)₂CH₃ (XXXIVг)

Похідні нафталіміду, які містять подвійний зв'язок і таким чином можуть полімеризуватися, були отримані взаємодією відповідних N-заміщених 4-нітро- або 4-галогенонафталімідів з аліламіном в ДМФА чи 2-метоксіетанолі при кімнатній температурі [58, 59].

Авторами [60, 61] показана можливість метоксидебромовання і метоксиденітрування похідних нафталіміду (XXXVa-г) при дії метоксиду натрію в безводному спирті в присутності піридину або CuSO₄·5H₂O.

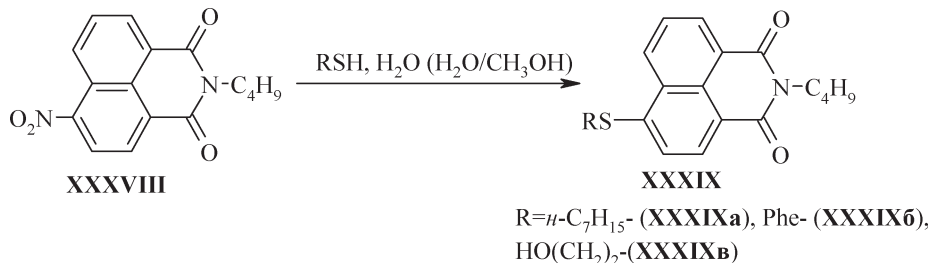


В роботах [4, 62] повідомляється про синтез 4-N-алкіламінопохідних нафталіміду, виходячи із доступних хлоро-, бромо- і нітронафталевих ангідридів. При цьому при реакції первинних амінів з 4-хлоро- (**XIa**) або з 4-бромо-нафталевим (**XIb**) ангідридом в N-метилпірролідоні при 55-110 °C отримувались виключно N-алкіл-4-алкіламінонафталіміди (**XXXVII**). Використання в якості розчинника ДМФА, а в якості субстрату – 4-нітронафталевих ангідридів (**IX**) призводило до забруднення кінцевого N-алкіл-4-алкіламінонафталіміду незначними кількостями N-алкіл-4-нітронафталіміду і N-алкіл-4-диметиламінонафталіміду, тоді як при проведенні синтезу в етанолі реакція нуклеофільного заміщення в ароматичному ядрі не протікала зовсім.



Можливість проведення нуклеофільного заміщення в 4-галогено-NH-нафталімідах показана авторами [63, 64]. Взаємодією 4-бромонафталіміду з морфоліном або піперидином в 2-метоксіетанолі отримані відповідні 4-морфолініл- і 4-піперидинілнафталіміди, які можуть бути проалкіловані по імідному атому азоту.

4-Гептилтіа- (**XXXIXa**), 4-фенілтіа- (**XXXIXb**) і 4-(2-гідроксіетил)тіа- (**XXXIXв**) N-бутилнафталіміди одержані взаємодією N-бутил-4-нітронафталіміду (**XXXVIII**) з відповідними тіолами в водних та водно-метанольних розчинах [65]. В міцелях гексадецилтриметиламоній хлориду швидкість реакції збільшується в 1.4 і 20 разів для аліфатичних і ароматичних тіолів відповідно.

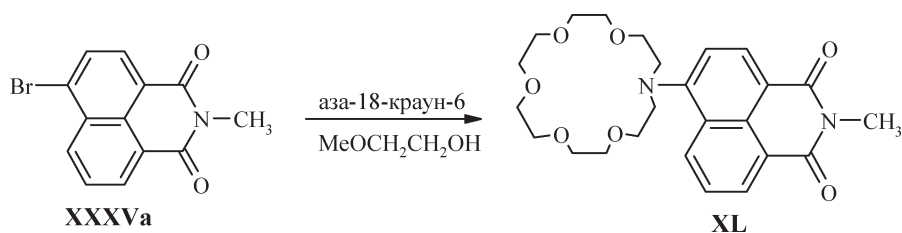


3. Використання похідних нафталіміду як аналітичних реагентів

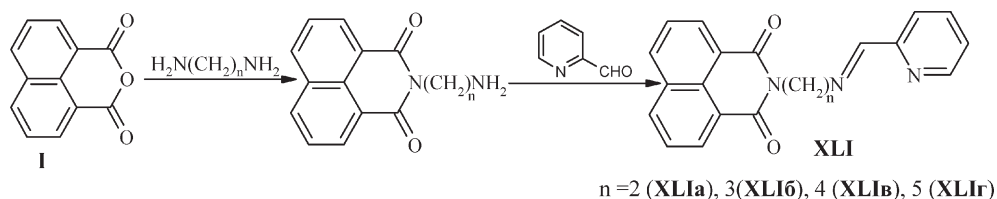
Однією із областей практичного застосування люмінофорів ряду нафталіміду є використання їх для флуорометричного визначення малих кількостей неорганічних та органічних сполук. В наш час ведеться інтенсивний пошук люмінофорів – похідних нафталіміду, які можуть з високою специфічністю зв'язувати певні іони.

Так, встановлено, що водні розчини солей 4-діалкіламінонафталеєвих кислот утворюють з катіонами срібла малорозчинні в воді осаді, що не флуоресціюють, тоді як з іншими катіонами такі осаді не утворюються. Це дозволяє визначати титриметрично з їх допомогою іони срібла в мідносрібних і кадмієвосрібних сплавах, срібних припоях, причому визначення можна проводити в мутних і забарвлених розчинах. Метод відрізняється точністю, доброю відтворюваністю і простотою визначення [66].

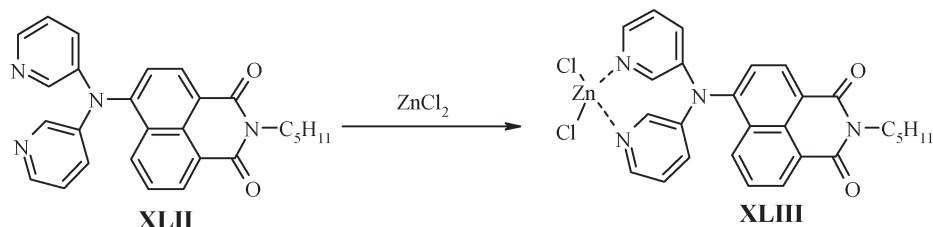
Авторами [6] був отриманий новий краун-етер (XL) з нафталімідним фрагментом, який має високу спорідненість до іонів Ca^{2+} і Ba^{2+} . При комплексоутворенні сполуки (XL) з даними іонами максимумами смуг поглинання і люмінесценції зсуваються в короткохвильову область спектру на 150–200 нм.



Взаємодією нафталенового ангідриду (**I**) з діаміноалканами і наступною конденсацією утворених N-аміноалкілнафталімідів з піридин-2-карбальдегідом отримані основи Шиффа (**XIIa-r**), які утворюють комплекси різного складу з катіонами перехідних металів, що приводить до збільшення інтенсивності флуоресценції (при взаємодії з Zn^{2+} і Cd^{2+}) або до її гасіння (при взаємодії з Cu^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}) [67].



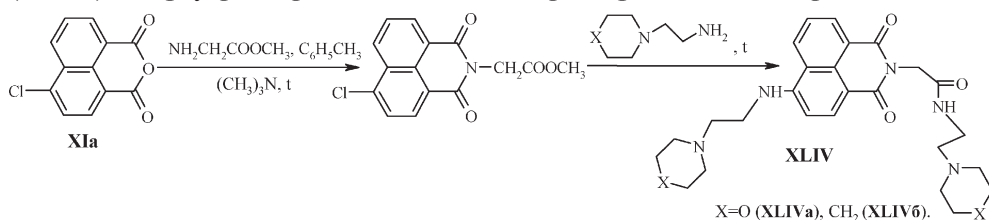
Взаємодія 4-(3,3'-дипіридиламіно)заміщеного нафталіміду (**XLII**) з катіоном Zn^{2+} приводить до утворення комплексу (**XLIII**), для якого в твердому стані спостерігається гіпсохромний зсув полоси флуоресценції на 55 нм, тоді як в розчині в спектрах флуоресценції комплексу не спостерігається змін [68].



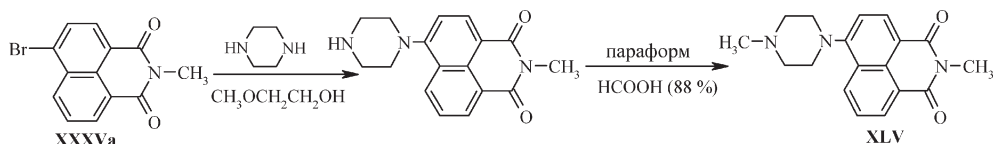
Останнім часом значна увага приділяється так званим флуоросенсорам PIET-типу, тобто молекулярним системам, які складаються з флуоресцентного фрагменту (флуорофору), іонофору – рецептору іонів і лінкеру, що ковалентно зв'язує дані фрагменти без кон'югації між ними. Компоненти підбираються таким чином, що в відсутності іону чи молекули “гостя” фотоіндуковане внутрішньомолекулярне перенесення електрону (PIET - Photoinduced intramolecular electron transfer) від рецептора до флуорофора приводить до гасіння флуоресценції (так званий switch-off – стан). Однак, в присутності “гостя” неподілена електронна пара рецептора зв'язується з ним, що приводить до появи флуоресценції (switch-on – стан).

При створенні сенсорів PIET-типу на базі нафталімідного ядра як флуорофору для визначення іонів металів або рН середовища рецептор найчастіше містить третинну аміногрупу, неподілена електронна пара якої взаємодіє з катіоном [69, 70].

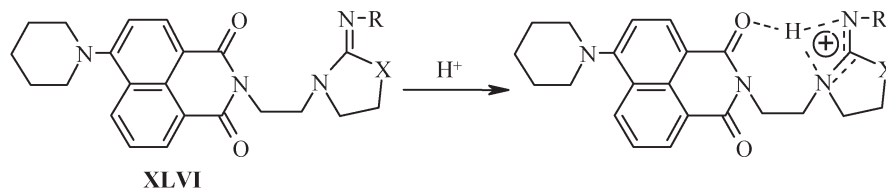
Так, автори роботи [71] пропонують використовувати сполуки (XLIVa) і (XLIVб) для флуорометричного визначення рН в фізіологічних середовищах:



Флуоресценція N-метил-4-(4-метилпіперазин-1-іл)-нафталіміду (XLV), отриманого нуклеофільним заміщенням атома бром у N-метил-4-бромонафталіміді (XXXVa) з наступним N-алкілюванням паральдегідом, в водно-метанольному розчині (4:1) зростає в 76.3 разів при зменшенні рН від 11 до 2.3 внаслідок протонування метилованої аміногрупи піперазину, і супроводжується гіпсхромним зсувом максимумів поглинання і флуоресценції біля 20 нм [72].



4-Піперидинозаміщені нафталіміди (XLVIa-в), які містять 2-імінооксалідиновий чи 2-імінотіазолідиновий фрагмент, з'єднаний з імідним атомом азоту етиленовим ланцюгом, внаслідок утворення водневих зв'язків із слабкими кислотами і гасіння внаслідок цього флуоресценції, можуть застосовуватись як рН сенсори в біологічних системах [73].

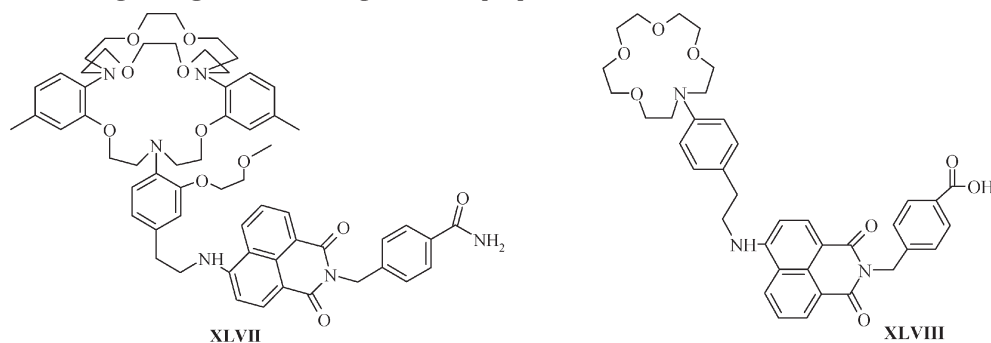


X=O: R=Ph (**XLVIa**), *o*-CF₃Ph (**XLVIb**);

X=S: R=Ph (**XLVIb**)

Синтезований авторами [74] PIET-сенсор (**XLVII**), який флуоресціює в зеленій області спектру, пропонується для визначення з високою чутливістю і селективністю іонів калію в крові. В якості іонофору, здатного комплексувати з іоном калію, застосований криптанд, так як попередні дослідження з використанням в якості рецептору діаза-18-краун-6 не дали задовільних результатів.

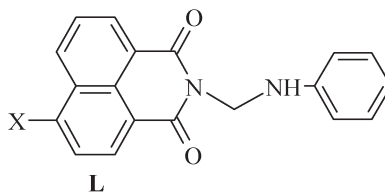
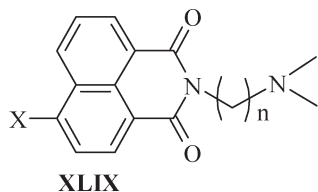
Сполука (**XLVIII**) показала себе як ефективний флуороіонофор для визначення іонів натрію в фізіологічних розчинах [75].



Актуальною проблемою залишається створення флуоресцентних сенсорів для визначення іонів перехідних і важких металів, так як вони гасять флуоресценцію і, крім того, сильно гідратовані в водних розчинах, що утрудняє їх детектування. Однак в літературі є дані про створення PIET-сенсорів з ядром 4-заміщеного нафталіміду, які флуоресціюють в присутності катіонів Co²⁺, Fe²⁺, Cu²⁺, Cr³⁺, Ni²⁺, Zn²⁺. Доведено, що при використанні в якості флуорофору 4-амінонафталіміду інтенсивність флуоресценції при додаванні зазначених катіонів змінюється мало, але при заміні сильнодонорної аміногрупи на слабодонорну метоксигрупу або електроноакцепторний атом хлору інтенсивність флуоресценції значно збільшується. Так, в присутності іонів Ni²⁺ інтенсивність флуоресценції в ацетонітрилі сполуки (**XLIXa**) зростає в 1.1 разів, тоді як сполуки (**XLIXб**) – в 27 разів, а сполуки (**XLIXв**) – в 380 разів. Зростання довжини лінкери на одну метиленову групу приводить до зменшення інтенсивності в порівнянні з відповідним флуороіонофором з етиленовим лінкером (в присутності іонів Ni²⁺ спостерігається збільшення інтенсивності флуоресценції в 17 і 130 разів для сполук (**XLIXr**) і (**XLIXд**) відповідно) [76-78].

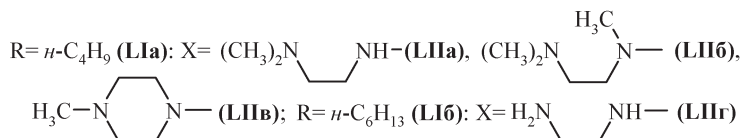
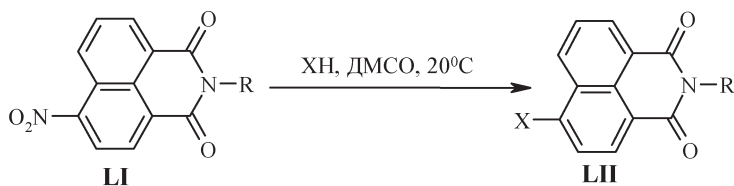
Сполука (**Lб**) виявилась ефективним сенсором на катіони Fe²⁺ і Zn²⁺ (інтенсивність флуоресценції зростає в 400 і 500 разів відповідно), в той час як

для 4-амінозаміщеного (**La**) інтенсивність флуоресценції для іонів відповідних металів зростає в 20 і 2 разів [79].



$n=2$: $X=NH_2$ (**XLIXa**), OCH_3 (**XLIXб**), Cl (**XLIXв**); $X=NH_2$ (**La**), OCH_3 (**Lб**)
 $n=3$: $X=OCH_3$ (**XLIXг**), Cl (**XLIXд**)

Інтенсивність флуоресценції сполук (**LIIa-в**), отриманих взаємодією N-бутил- та N-гексил-4-нітронафталевих ангідридів з відповідними амінами при кімнатній температурі, зростає в 25-100 разів при комплексоутворенні з іонами Fe^{3+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} [80]. N-Гексил-4-(2-аміноетиламіно)нафталімід (**LIIr**), який автори роботи [81] пропонують використовувати для визначення іону Cu^{2+} , є прикладом флуороіонофору, в якому рецептором виступає первинна аміногрупа.

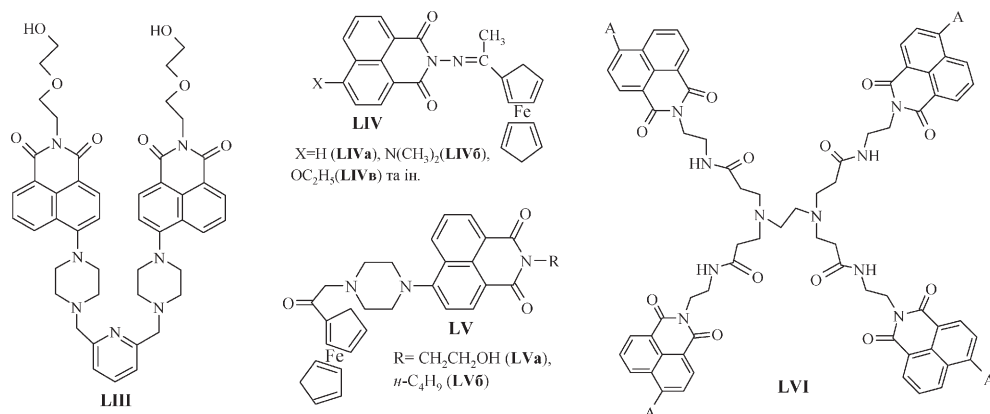


Авторами роботи [82] був синтезований водорозчинний хемосенсор (**LIII**), який складається з двох амінонафталімідних флуорофорів і 2,6-біс(амінометил)піридину як рецептору. Сполука (**LIII**) може перебувати в V-подібній конформації і здатна таким чином селективно зв'язуватися з іонами металів, а атоми азоту 2,6-біс(амінометил)піридину відповідають за взаємодію з іонами і за гасіння флуоресценції в їх відсутності. Проведені вимірювання інтенсивності флуоресценції речовини (**LIII**) при додаванні ряду катіонів важких металів показали, що вона є високоселективним і чутливим сенсором по відношенню до іону Hg^{2+} в водному розчині з нейтральним буфером.

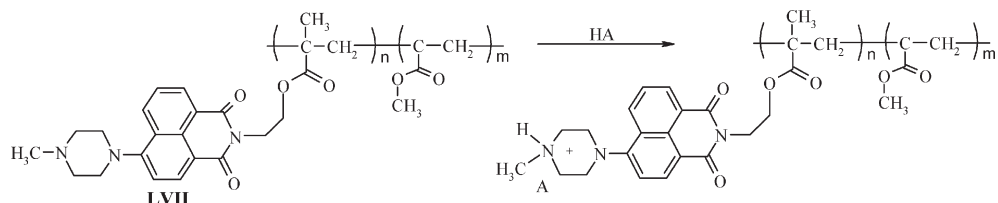
В роботах [83-85] пропонується застосовувати ферроцен-нафталімідні барвники (**LIVa-в**, **LIVa,б**) в якості сенсорів для протонів і речовин-окисників. При окисленні ферроценового фрагменту або протонуванні алкіламіногрупи інтенсивність флуоресценції сполук (**LIVa-в**, **LIVa,б**) зростає в 20-50 разів внаслідок вимикання PIET.

Автори [86-88] синтезували ряд поліамідоамінних дендримерів з ядрами 4-N-заміщеного нафталіміду на периферії молекули. Сполука (**LV**), яка містить ядра (N,N-диметил)етиламінонафталіміду пропонується для використання в якості сенсору PIET-типу для протонів і іонів перехідних металів в органічних

розчинниках [89]. Протонування аміногруп центральної частини молекули і диметиламіногруп в 4-заміснених фрагментах нафталіміду збільшує інтенсивність флуоресценції в 5.8 разів, а при додаванні іонів Cu^{2+} (до концентрації, в 100 разів більшої від концентрації дендримеру) – в 4.3 рази.

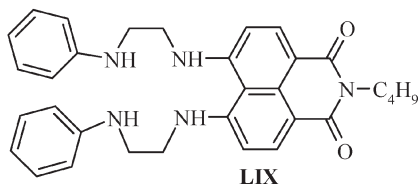
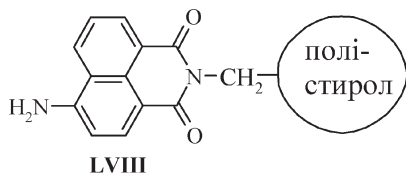


Взаємодією N-(2-гідроксіетил)-4-(4-метилпіперазин-1-іл)нафталіміду з хлорангідридом метакрилової кислоти і подальшою полімеризацією одержаного естеру з метилметакрилатом авторами [90] був отриманий кополімер (**LVII**), інтенсивність флуоресценції якого при протонуванні третинної аміногрупи зростає в 2 рази в твердому стані і більш ніж в 10 разів в розчині ТГФ.

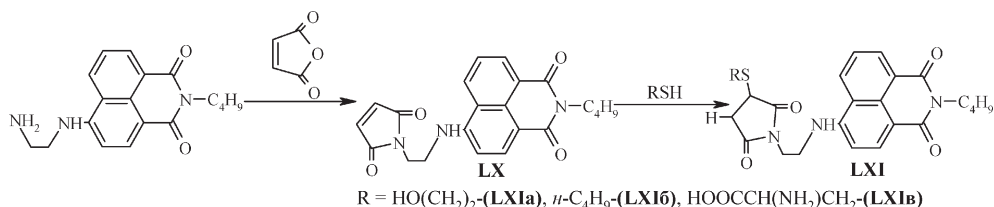


Емульсійна кополімеризація стиролу з 4-аміно-N-вінілнафталімідом в еквімолярному співвідношенні призвела до отримання полімерних монодисперсних мікросфер структури (**LVIII**) з діаметром 70 нм, які можуть використовуватися як флуоросенсиори для Cu^{2+} внаслідок взаємодії даного іону з аміногрупою в 4-му положенні нафталімідного фрагменту, що приводить до гасіння флуоресценції полімеру [91].

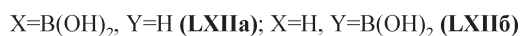
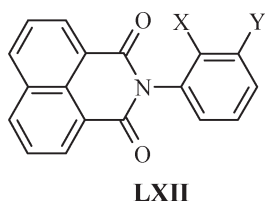
Іонактивних похідних 4,5-дизаміснених нафталімідів відомо мало, що зв'язано перш за все з меншою доступністю вихідних 4,5-дигалогено- та 4,5-динітронафталевих ангідридів та їх низькою розчинністю в органічних розчинниках. Однак авторам [92] вдалося синтезувати N-бутил-4,5-ди [2-(феніламіно)етиламіно]-нафталімід (**LIX**), використовуючи в якості прекурсору 4-бромо-5-нітронафталевий ангідрид. Сполука (**LIX**) є колориметричним та флуоресцентним хемосенсором на іон Cu^{2+} . В присутності даного іону колір етанольно-водного розчину (**LIX**) змінюється з жовтуватого до рожевого, і супроводжується зміною кольору флуоресценції – з зеленого до червоного.



В літературі є дані про створення сенсорів на базі нафталімідного ядра не тільки для катіонів металів, але і для молекул органічних речовин. Так, отриманий в роботі [93] 4-заміщений N-бутилнафталімід (**LX**) флуоресціює дуже слабо, що на думку авторів є результатом PIET із НВМО флуорофору після його збудження на НВМО електронодефіцитного подвійного зв'язку малеїнімідного фрагменту. Однак при додаванні до водно-метанольного розчину сполуки (**LX**) тіолів проходить реакція приєднання за Міхаєлем, що приводить до значного зростання інтенсивності флуоресценції одержаних сполук (**LXIa-в**). Тому речовина (**LX**) може бути використана в якості сенсору для тіолів.

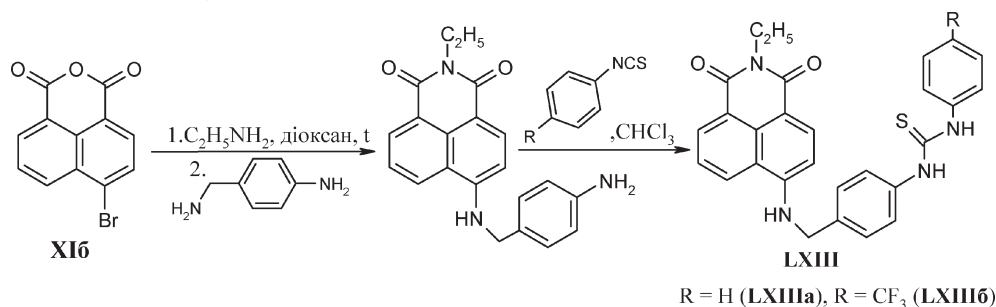


Автори [94] повідомляють про здатність N-фенілнафталімідних структур, які містять в орто- або мета-положенні N-фенільної групи залишок борної кислоти (**LXIIa,б**) виступати в якості сенсорів для моносахаридів. В присутності сахаридів відбувається гасіння флуоресценції сполук (**LXIIa,б**) внаслідок утворення аніонної форми залишку борної кислоти ($\text{RB}(\text{OH})_3^-$), що в свою чергу викликає PIET.

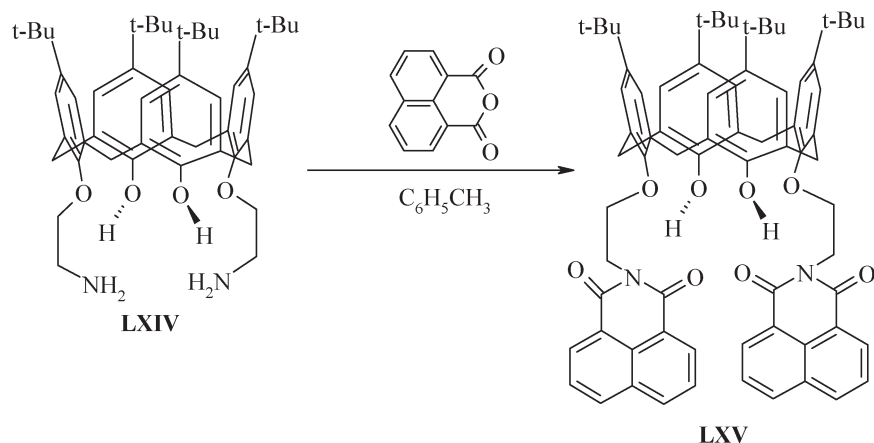


Даних про флуороіонофори, здатних взаємодіяти з аніонами, змінюючи при цьому свої спектрально-люмінесцентні властивості, в літературі мало. Так, описаний синтез двох сенсорів для аніонів (**LXIIa,б**), які в якості рецептора містять фрагмент заміщеної тіосечовини [95, 96]. На відміну від PIET-сенсорів для визначення катіонів металів, інтенсивність флуоресценції даних сполук при додаванні аніонів F^- , CH_3COO^- і H_2PO_4^- (в співвідношенні до сенсору 1:1) не зростає, а зменшується майже до повного гасіння. Автори пояснюють це утворенням комплексу між аніоном і рецептором за допомогою водневих зв'язків і збільшенні внаслідок цього відновлювального потенціалу рецептору, що приводить до гасіння флуоресценції внаслідок PIET. Було також відмічено, що при додаванні 2-2.5 еквівалентів F^- до розчину речовин (**LXIIa,б**) в ДМСО,

колір розчину змінювався від жовтого до пурпурного, що дозволяє використовувати дані сенсори як флуоресцентні і колориметричні при визначенні різних концентрацій аніонів F^- . На простіших нафталімідних системах (4-N-бутиламіно-N-етилнафталіміді і N-бутил-4-N-бутиламінонафталіміді) показано, що зміна спектрів поглинання таких сполук в присутності F^- обумовлена депротонуванням N-алкіламіногрупи в положенні 4 нафталімідного ядра.



Ацилюванням речовини (LXIV) нафталевим ангідридом автори роботи [97] одержали калікс-арен (LXV), модифікований нафталімідними ядрами.



Речовина (LXV) є потенціальним сенсором для численних органічних і неорганічних сполук, так як може формувати з ними водневі зв'язки і змінювати внаслідок цього свої спектральні характеристики.

Література

1. Дашевский М. М. Аценафтен. М.: Химия, 1966. — 460 с.
2. Каришин А. П., Кустол Д. М. К вопросу о синтезе нафталъимида и его производных // Журн. общ. химии. — 1958. — Т. 28, вып. 3. — С. 692—695.
3. Аникин В. Ф., Куприян Д. Г. Особенности аминолита 4,5-дихлоронафталенового ангидрида первичными аминсоединениями // Журн. орг. химии. — 2000. — Т. 36, вып. 11. — С. 1720—1726.
4. The UV-Visible Absorption and Fluorescence of some Substituted 1,8-Naphthalimides and Naphthalic Anhydrides / M. S. Alexiou, V. Tychopoulos, S. Ghorbanian, J. Tyman, R. G. Brown, P. I. Brittain // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2. — 1990. — N 5. — P. 837—842.

5. Alexiou M., Tyman J., Wilson I. Nucleophilic displacement of the nitro group in 2- and 4-nitronaphthalic-1,8-anhydrides and their derivatives // *Tetrahedron Lett.* — 1981. — Vol. 22, N 24. — P. 2303–2306.
6. Cosnard F., Wintgens V. A New Fluoroionophore Derived from 4-Amino-N-Methyl-1,8-Naphthalimide // *Tetrahedron Lett.* — 1998. — Vol. 39. — P. 2751–2754.
7. Kim W. S., Oh D. H., Seo K. H. Synthesis and spectral properties of poly(2-1,8-naphthalimidoethylmethacrylate) // *Polymer commun.* — 1988. — Vol. 27. — P. 108–109.
8. Proton-induced fluorescence switching in novel naphthalimide-dansylamide dyads / S. Abad, M. Kluciar, M. A. Miranda, U. Pischel // *J. Org. Chem.* — 2005. — Vol. 70, N 25. — P. 10565–10568.
9. Arenedicarboximide building blocks for fluorescent photoinduced electron transfer pH sensors applicable with different media and communication wavelengths / Daffy I. M., de Silva A. P., Gunaratne H. Q. N., Huber C., Lynch P. I. M., Werner T., Wolfbeis O. S. // *Chem. Eur. J.* — 1988. — Vol. 4, N 9. — P. 1810–1815.
10. 4-Alkylamino-3-bromo-N-alkyl-1,8-naphthalimides: new photochemically activatable antiviral compounds / S.-C. Chang, B. J. Archer, R. E. Utecht, D. E. Lewis // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* — 1993. — Vol. 3, N 4. — P. 555–556.
11. A Substituent Constant Analysis of the Interaction of Substituted Naphthalen Monoimides with DNA / S. Yen, N. Yang, D. W. Boykin, W. D. Wilson // *J. Med. Chem.* — 1984. — Vol. 27, N 12. — P. 1677–1682.
12. A novel 1,8-naphthalimide probe: synthesis and interactions with nucleic acid and its precursor / Li H.-T., Z.-Q. Jiang, J. Zheng, X. Wang, Y. Pan, F. Wang, S.-Q. Yu // *Res. Chem. Intermed.* — 2006. — Vol. 32, N 1. — P. 43–57.
13. Le Pape A., Marechal E. Chimie Macromoleculaire. - Synthese de substances macromoleculaires renfermant des motifs monomeres derives de colorants. Synthese de corants copolycondensables derives des anhydrides bromo-4 et amino-4-naphtaliques // *C. R. Acad. Sci. Paris (serie C).* — 1977. — T. 284. — P. 561–564.
14. Philipova T. Synthesis and Application of Fluorescent Dyes on Basis of 1,8-Naphthalic Carboximides // *J. Prakt. Chem.* — 1994. — Vol. 336. — P. 587–590.
15. Grabtchev I., Konstantinova T., Guitonneau S. Photochemistry of some 1,8-naphthalic anhydride derivatives // *Dyes Pigm.* — 1997. — Vol. 35, N 4. — P. 361–366.
16. Saha S., Samanta A. Influence of the Structure of the Amino Group and Polarity of the Medium on the Photophysical Behavior of 4-Amino-1,8-naphthalimide Derivatives // *J. Phys. Chem.* — 2002. — Vol. 106, N 18. — P. 4763–4771.
17. Wang Y., Chang C.-P., Tian H. Synthesis and luminescence properties of triad compounds with a disulfide bridge // *Dyes Pigm.* — 2002. — Vol. 54, N 3. — P. 265–274.
18. Xu T., Su J., Chen K., Tian H. Synthesis of bis- and tris-1,8-naphthalimides bridged by N-N bonds // *Heterocycl. Commun.* — 1999. — Vol. 5, N 1. — P. 31–36.
19. Synthesis and luminescent properties of some novel naphthalimide dimers / Q.-C. Wang, J. Ren, D.-H. Qu, X.-L. Zhao, K. Chen, H. Tian, P. Erk // *Dyes Pigm.* — 2003. — Vol. 59, N 1. — P. 143–152.
20. Synthesis, biological evaluation and DNA binding properties of novel mono and bisnaphthalimides / M. F. Brana, M. Cacho, A. Ramos, M. T. Dominguez, J. M. Pozuelo, C. Abradelo, M. F. Rey-Stolle, M. Yuste, C. Carrasco, C. Bailly // *Org. Biomol. Chem.* — 2003. — Vol. 1. — P. 648–652.
21. Benzoethioxanthene dyes as fluorescent label for DNA hybridization: synthesis and application / P. Mao, X. Qian, H. Zhang, W. Yao // *Dyes Pigm.* — 2004. — Vol. 60, N 1. — P. 9–16.
22. Zee-Cheng R. K., Cheng C. C. N-(Aminoalkyl)imide antineoplastic agents. Synthesis and biological activity // *J. Med. Chem.* — 1985. — Vol. 28, N 9. — P. 143–152.
23. Hayes B., Gupta S., Chang S.-C. Photochemically activated antiviral halogenated 1,8-naphthalimides: synthesis of N,N'-bis-{2-[(5-bromo-2-[1-¹⁴C]hexyl-1H-benz[de]isoquinolin-1,3(2H)-dion-6-yl)amino]ethyl}-hexanediamide // *Journal of labelled compounds and radiopharmaceuticals.* — 1996. — Vol. 38, N 7. — P. 607–612.
24. Zheng H. B., Wang Z. Y. Synthesis and Characterization of Poly(ether naphthalimide)s // *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* — 1999. — Vol. 37. — P. 3227–3231.
25. Кулик В. Г. Синтез некоторых амидов и имидов нафталевой кислоты // *Укр. хим. журн.* — 1963. — Т. 29, вып. 5. — С. 521–523.
26. El-Naggar A. M., Zaher M. R., Salem A. A. Synthesis of Biologically Active 3-Bromo-1:8-Naphthalylamino Acid and Dipeptide Derivatives // *Egypt. J. Chem.* — 1982. — Vol. 25, N. 5. — P. 445–451.
27. El-Naggar A. M., Zaher M. R., Salem A. A. Synthesis of Biological Activity of Some New 4-Bromo-1,8-Naphthaloylamino Acids & Dipeptide Derivatives // *Indian J. Chem.* — 1982. — Vol. 21B, N. 12. — P. 1106–1109.

28. El-Naggar A. M., Ismail I. M., Abd El-Azim F. M. Synthesis of some 1:8-Naphthalylamino-acids and Dipeptide Derivatives // Egypt. J. Chem. — 1981. — Vol. 24, N 2. — P. 127–130.
29. Qian X., Zhu Z., Chen K. The Synthesis, Application and Prediction of Stokes Shift in Fluorescent Dyes Derived from 1,8-Naphthalic Anhydride // Dyes Pigm. — 1989. — Vol. 11, N 1. — P. 13–20.
30. Синтезы на основе диметилпиразолов. 8. Взаимодействие 3,4- и 4,5-диаминопиразолов с 4-нитро-нафталевым ангидридом / В. П. Перевалов, Л. И. Барышненкова, М. А. Андреева, Б. И. Степанов // Химия гетероцикл. соединений. — 1985. — N 8. — С. 1090–1094.
31. Utsugi K., Takano S. Luminescent Properties of Doped Organic EL-Diodes Using Naphthalimide Derivative // J. Electrochem. Soc. — 1992. — Vol. 139, N 12. — P. 3610–3615.
32. Луговский А. П., Рачкевич В. С., Эрдман М. В. Синтез 4-алкиламинонафталимидов и изучение их люминесцентных и ориентационных свойств в жидкокристаллической матрице. // Журн. орг. химии. — 1988. — Т. 24, вып. 3. — С. 625–628.
33. Synthesis and luminescent properties of some novel naphthalimide dimers / Q.-C. Wang, J. Ren, D.-H. Qu, X.-L. Zhao, K. Chen, H. Tian, P. Erk // Dyes Pigm. — 2003. — Vol. 59. — P. 143–152.
34. Sulfonated Poly(arylene-co-naphthalimide)s Synthesized by Copolymerization of Primarily Sulfonated Monomer and Fluorinated Naphthalimide Dichlorides as Novel Polymers for Proton Exchange Membranes / Z. Qiu, S. Wu, Z. Li, S. Zhang, W. Xing, C. Liu // Macromolecules. — 2006. — Vol. 39, N 19. — P. 6425–6432.
35. Devereux M. A., Donahoe B. N-Substituted Imides. II. Potassium Naphthalimide as a Reagent for the Identification of Alkyl Halides // J. Org. Chem. — 1960. — Vol. 25, N 3. — P. 457–458.
36. Каришин А. П., Баклан В. Ф. N-алкильные производные нафталимида и галоиднафталимидов // Журн. общ. химии. — 1959. — Т. 29, N 9. — С. 3048–3050.
37. Kamal A., Reddy N., Reddy S. K. Design and synthesis of C-8 linked pyrrolobenzodiazepine–naphthalimide hybrids as anti-tumour agents // Bioorg. Med. Chem. Lett. — 2002. — Vol. 12, N 15. — P. 1933–1935.
38. Takahashi Y., Miyashi T., Yoon U. C. Mechanistic Studies of the Azomethine Ylide-Forming Photoreactions of N-(Silylmethyl)phthalimides and N-Phthaloylglycine // J. Am. Chem. Soc. — 1999. — Vol. 121, N 16. — P. 3926–3932.
39. Yoon U. C., Kim D. U., Lee C. W. Novel and efficient azomethine ylide forming photoreactions of N-(Silylmethyl)phthalimides and related acid and alcohol derivatives // J. Am. Chem. Soc. — 1995. — Vol. 117, N 10. — P. 2698–2710.
40. Fluorescent markers for hypoxic cells: a study of nitroaromatic compounds, with fluorescent heterocyclic side chains, that undergo bioreductive binding / R. J. Hodgkiss, G. W. Jones, A. Long, R. W. Middleton, J. Parrick, M. R. Stratford, P. Wardman, G. D. Wilson // J. Med. Chem. — 1991. — Vol. 34, N 7. — P. 2268–2274.
41. Hypolipidemic activity of cyclic imido alkyl ethers, thioethers, sulfoxides, and sulfones / J. M. Jr. Chapman, J. W. Sr. Sowell, G. Abdalla, I. H. Hall, O. T. Wong // J. Pharm. Sci. — 1989. — Vol. 78, N 11. — P. 903–909.
42. Анікін В. Ф., Куприян Д. Г. Алкилирование 4- и 4,5-замещенных нафталимидов в условиях межфазного катализа // Вісник Одеського національного університету. Сер. Хімія. — 2003. — Т. 8, вип. 4. — С. 235–242.
43. Анікін В. Ф., Федько Н. Ф. Тетраалкиламонийные соли нафтимида, его галоген- и нитропроизводных // Журн. прикл. химии. — 2006. — Т. 79, вып. 3. — С. 419–423.
44. Du F.-S., Zhou Y., Li Z.-C., Li F.-M. Vinyl Monomers Bearing Chromophore Moieties and their Polymers. XII. Synthesis and Fluorescence Behavior of Vinyloxy Monomers Having 1,8-naphthalimide Moiety with Different Spacer Lengths and their Polymers // Polym. Adv. Technol. — 2000. — Vol. 11. — P. 798–804.
45. Chernick E. T., Ahrens M. J., Scheidt K. A. Copper-promoted N-arylations of cyclic imides within six-membered rings: a facile route to arylene-based organic materials // J. Org. Chem. — 2005. — Vol. 70, N 4. — P. 1486–1489.
46. Hall I. H., Chapman J. M. Jr., Cocolas G. H. Effects of imide analogs on enzymes required for cholesterol and fatty acid synthesis // J. Pharm. Sci. — 1981. — Vol. 70, N 3. — P. 326–328.
47. Gompper R. Über den Verlauf der Methylierung von Carbonsäureamiden mit Diazomethan // Chem. Ber. — 1960. — Vol. 93, N 187. — P. 198–209.
48. Хотинский Е. С., Мацкевич Р. М. Синтез аминифенилимидов нафталевой кислоты // Труды научно-исследовательского института химии и химического факультета Харьковского государственного университета. — 1951. — Т. 9. — С. 53–57.
49. Ганин Э. В., Макаров В. Ф., Никитин В. И. N-замещенные изонафталимиды. Особенности образования и взаимодействия с аминами // Журн. орг. химии. — 1985. — Т. 21, вып. 11. — С. 2415–2423.

50. Schindlbauer H. Zur reaktion von Carbonsaureanhydriden mit Formamid und N-methylformamid // Monatsh. Chem. — 1973. — Vol. 104. — P. 848–853.
51. Peng Y., Song G., Qian X. Imidation of cyclic carboxylic anhydrides under microwave irradiation // Synthetic Commun. — 2001. — Vol. 31, N 12. — P. 1927–1931.
52. Efficient one-pot synthesis of N-substituted phthalimides/naphthalimides from azides and anhydrides by iodotrimethylsilane / A. Kamal, E. Laxman, N. Laxman, N. V. Rao // Tetrahedron Lett. — 1998. — Vol. 39. — P. 8733–8734.
53. Марч Дж. Органическая химия: В 4 т. — М.: Мир, 1987. — Т. 3. — 459 с.
54. Штейнгарц В. Д. Ароматическое нуклеофильное замещение // Соросовский образовательный журнал. — 1996. — № 8. — С. 51–61.
55. Alexiou M. S., Tyman J. H. P. The synthesis of alkylamino-N-alkylnaphthalic-1,8-imides from 2- and 4-nitronaphthalic anhydrides by nitro group displacement // J. Chem. Research (S). — 2000. — P. 206–210.
56. Xuhong Q., Zhengua Z., Kongchang C. The Synthesis, Application and Prediction of Stokes Shift of Fluorescent Dyes Derived from 1,8-Naphthalic Anhydride // Dyes Pigm. — 1989. — Vol. 11, N 1. — P. 13–20.
57. Banthia S., Samanta A. Influence of structure on the unusual spectral behavior of 4-dialkylamino-1,8-naphthalimide // Chem. Lett. — 2005. — Vol. 34, N 5. — P. 722–723.
58. Bojinov V., Konstantinova T. Synthesis of polymerizable 1,8-naphthalimide dyes containing hindered amine fragment // Dyes Pigm. — 2002. — Vol. 54, N 3. — P. 239–245.
59. Bojinov V., Grabchev I. Synthesis of new polymerizable 1,8-naphthalimide dyes containing a 2-hydroxyphenylbenzotriazole fragment // Dyes Pigm. — 2003. — Vol. 59, N 3. — P. 277–283.
60. Jankowski Z., Stolarsky R., Celnik K. Synthesis and Properties of Some 9,10-Dihydro-7H-Imidazo[1,2-b]Benz[d,e]Isoquinolin-7-one Derivatives. // Dyes Pigm. — 1983. — Vol. 5, N 4. — P. 311–317.
61. Protein crosslinking by 1,8-naphthalimides: influence of the 4-substituent / R. J. Woods, J. Zhang, C. R. Green, R. R. Kane // Arcivoc. — 2003. — Vol. 13. — P. 109–113.
62. Banthia S., Sankar M., Samanta A. Photophysical and transition metal ion signaling properties of some 4-amino-1,8-naphthalimide derivatives // Res. Chem. Intermed. — 2005. — Vol. 31, N 1–3. — P. 25–38.
63. Synthesis and fluorescence properties of novel co-facial folded naphthalimide dimers / J. Ren, X.-L. Zhao, Q.-C. Wang, C.-P. Ku, D.-H. Qu, C.-P. Chang, H. Tian // Dyes Pigm. — 2005. — Vol. 64, N 2. — P. 179–186.
64. Highly Fluorescent Contrast for Rewritable Optical Storage Based on Photochromic Bisthiénylene-Bridged Naphthalimide Dimer / G. Jiang, S. Wang, W. Yuan, L. Jiang, Y. Song, H. Tian, D. Zhu // Chem. Mater. — 2006. — Vol. 18, N 2. — P. 235–237.
65. Rate-limiting step and micellar catalysis of the non-classical nitro group nucleophilic substitution by thiols in 4-nitro-N-n-butyl-1,8-naphthalimide / E. R. Triboni, M. J. Politi, I. M. Cuccovia, H. Chaimovich, P. B. Filho // J. Phys. Org. Chem. — 2003. — Vol. 16. — P. 1–10.
66. Шевченко Э. А., Дистанов В. Б., Бланк А. Б. Люминесцентно-титриметрическое определение серебра с солями 4-диалкиламинонафталевых кислот // Заводск. лаборатория. — 1984. — Т. 50, № 6. — С. 5–6.
67. Excimer emission induced by metal ion coordination in 1,8-naphthalimide-tethered iminopyridine ligands / M. Licchelli, A. O. Biroli, A. Poggi, D. Sacchi, C. Sangermani, M. Zema // Dalton Trans. — 2003. — P. 4537–4545.
68. Du P., Li C., Li S. F., Tian H. Novel luminescent metal complexes // Synthetic Metals. — 2003. — Vol. 137, N 1–3. — P. 1131–1132.
69. de Silva A. P., Rice T. E. A small supramolecular system which emulates the unidirectional, path-selective photoinduced electron transfer (PET) of the bacterial photosynthetic reaction centre (PRC) // Chem. Commun. — 1999. — P. 163–164.
70. Bissell R.A.; de Silva A.P.; Gunaratne H.Q.N. Fluorescent PET Sensors // Top. Curr. Chem. — 1993. — Vol. 168. — P. 224–264.
71. Towards the development of controllable and reversible 'on-off' luminescence switching in soft-matter; synthesis and spectroscopic investigation of 1,8-naphthalimide-based PET (photoinduced electron transfer) chemosensors for pH in water-permeable hydrogels / T. Gunnlaugsson, C. P. McCoy, R. J. Morrow, C. Phelan, F. Stomeo // Arcivoc. — 2003. — P. 216–228.
72. Luminescent properties and photo-induced electron transfer of naphthalimides with piperazine substituent / J. Gan, K. Chen, C.-P. Chang, H. Tian // Dyes Pigm. — 2003. — Vol. 57, N 1. — P. 21–28.
73. Novel fluorescent pH sensors based on intramolecular hydrogen bonding ability of naphthalimide / D. Cui, X. Qian, F. Liu, R. Zhang // Org. Lett. — 2004. — Vol. 6, N 16. — P. 2757–2760.

74. *A Fluorescent sensor with high selectivity and sensitivity for potassium in water* / H. He, M. A. Mortellaro, M. J. P. Leiner, R. J. Fraatz, J. K. Tusa // *J. Am. Chem. Soc.* — 2003. — Vol. 125, N 6. — P. 1468–1469.
75. *A Fluorescent chemosensor for sodium based on photoinduced electron transfer* / H. He, M. A. Mortellaro, M. J. P. Leiner, S. T. Young, R. J. Fraatz, J. K. Tusa // *Anal. Chem.* — 2003. — Vol. 75, N 3. — P. 549–552.
76. *Fluorescence Signalling of Transition Metal Ions by Multi-Component Systems Comprising 4-Chloro-1,8-naphthalimide as Fluorophore* / B. Ramachandram, N. B. Sankaran, R. Karmakar, S. Saha, A. Samanta // *Tetrahedron.* — 2000. — Vol. 56, N36. — P. 7041–7044.
77. *Ramachandram B. Development of efficient fluorosensors for the transition metal ions by tuning of photoinduced electron transfer communication between the components* // *Chem. Lett.* — 2002. — P. 52–53.
78. *Unusually High Fluorescence Enhancement of Some 1,8-Naphthalimide Derivatives Induced by Transition Metal Salts* / B. Ramachandram, G. Saroja, N. B. Sankaran, A. Samanta // *J. Phys. Chem., B.* — 2000. — Vol. 104, N 49. — P. 11824–11832.
79. *Sankaran N.B., Banthia S., Samanta A. Fluorescence signalling of the transition metal ions: Design strategy based on the choice of the fluorophore component* // *Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.).* — 2002. — Vol. 114, N 6. — P. 539–545.
80. *Xiao Y.; Qian X. Novel highly efficient fluoropionophores with a peri-effect and strong electron-donating receptors: TICT-promoted PET and signalling response to transition metal cations with low background emission* // *Tetrahedron Lett.* — 2003. — Vol. 44. — P. 2087–2091.
81. *A fluorescent sensor for Cu²⁺ at the sub-ppm level* / K. A. Mitchell, R. G. Brown, D. Yuan, S.-C. Chang, R. E. Utecht, D. E. Lewis // *J. Photochem. Photobiol., A: Chem.* — 1998. — Vol. 115, N 2. — P. 157–161.
82. *Guo X., Qian X., Jia L. A Highly Selective and Sensitive Fluorescent Chemosensor for Hg²⁺ in Neutral Buffer Aqueous Solution* // *J. Am. Chem. Soc.* — 2004. — Vol. 126, N 8. — P. 2272–2273.
83. *Wang Z., Chen K., Tian H. Intramolecular fluorescence quenching in ferrocene-naphthalimide dyads* // *Chem. Lett.* — 1999. — P. 423–424.
84. *Gan J., Tian H., Wang Z. Synthesis and luminescence properties of novel ferrocene–naphthalimides dyads* // *J. Organometal. Chem.* — 2002. — Vol. 645, № 1-2. — P. 168–175.
85. *McGale E. M., Murray R. E., McAdam C. J. Switchable cycloplatinated ferrocenylamine derivatives of acridone, naphthalimide and anthraquinone* // *Inorg. Chim. acta.* — 2003. — Vol. 352. — P. 129–135.
86. *Grabchev I., Chovelon J. M., Bojinov V. Poly(amidoamine) dendrimers peripherally modified with 4-ethylamino-1,8-naphthalimide. Synthesis and photophysical properties* // *Tetrahedron.* — 2003. — Vol. 59, N 48. — P. 9591–9598.
87. *Grabchev I., Bojinov V., Chovelon J. M. Synthesis, photophysical and photochemical properties of fluorescent poly(amidoamine) dendrimers* // *Polymer.* — 2003. — Vol. 44, N 16. — P. 4421–4428.
88. *Braná M. F., Dominguez G., Saez B. Synthesis and antitumour activity of new dendritic polyamines—(imide–DNA-intercalator) conjugates: potent Lck inhibitors* // *Eur. J. Med. Chem.* — 2002. — Vol. 37, N 7. — P. 541–551.
89. *Grabchev I., Qian X., Bojinov V. Synthesis and photophysical properties of 1,8-naphthalimide-labelled PAMAM as PET sensors of protons and of transition metal ions* // *Polymer.* — 2002. — Vol. 43, N 21. — P. 5731–5736.
90. *Positive and negative fluorescent imaging induced by naphthalimide polymers* / H. Tian, J. Gan, K. Chen, J. He, Q. L. Songh, X. Y. Hou // *J. Mater. Chem.* — 2002. — Vol. 12, N 5. — P. 1262–1267.
91. *Xu S., Tu G., Han X. Water-soluble Fluorescent Nanospheres as Fluorosensor for Detection of Cu²⁺* // *Chem. Lett.* — 2003. — Vol. 32, N 10. — P. 916–917.
92. *Xu Z., Qian X., Cui J. Colorimetric and Ratiometric Fluorescent Chemosensor with a Large Red-Shift in Emission: Cu(II)-Only Sensing by Deprotonation of Secondary Amines as Receptor Conjugated to Naphthalimide Fluorophore* // *Org. Lett.* — 2005. — Vol. 7, N 14. — P. 3029–3032.
93. *de Silva A. P., Gunaratne H. Q. N., Gunnlaugsson T. Fluorescent PET reagents for thiols* // *Tetrahedron Lett.* — 1998. — Vol. 39. — P. 5077–5080.
94. *Spectroscopic and Photophysical Characterization of Fluorescent Chemosensors for Monosaccharides Based on N-Phenylboronic Acid Derivatives of 1,8-Naphthalimide* / N. DiCesare, D. P. Adhikari, J. J. Heynekamp, M. D. Heagy, J. R. Lakowicz // *Journal of Fluorescence.* — 2002. — Vol. 12, N 2. — P. 147–154.
95. *Dual responsive chemosensors for anions: the combination of fluorescent PET (Photoinduced electron transfer) and colorimetric chemosensors in a single molecule* / T. Gunnlaugsson, P. E. Kruger, T. C. Lee, R. Parkesh, M. Pfeffer, G. M. Hussey // *Tetrahedron Lett.* — 2003. — Vol. 44, N 35. — P. 6575–6578.

96. Simple naphthalimide based anion sensors: deprotonation induced colour changes and CO₂ fixation / T. Gunnlaugsson, P. E. Kruger, P. Jensen, F. M. Pfeffer, G. M. Hussey // *Tetrahedron Lett.* — 2003. — Vol. 44, N 49. — P. 8909–8913.
97. *Synthesis* of a Naphthalimide Calix[4]arene; a Host Type Fluorophore for Inclusion Compounds in Organic Medium / I. A. Bagatin, A. T. Cruz, H. E. Toma, M. J. Politi, G. J.-F. Demets // *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry.* — 2005. — Vol. 52. — P. 189–193.

Н. Ф. Федько, Д. Г. Куприян, В. В. Ведута, Г. В. Пьянкова, В. Ф. Аникин

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

**МЕТОДЫ СИНТЕЗА ПРОИЗВОДНЫХ НАФТАЛИМИДА И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ
В КАЧЕСТВЕ АНАЛИТИЧЕСКИХ РЕАГЕНТОВ**

Резюме

Систематизированы литературные данные о методах синтеза замещенных нафталими-дов и об их использовании для флуорометрического определения малых количеств не-органических и органических соединений.

Ключевые слова: нафталевый ангидрид, нафталимид, аминолит, алкилирование.

N. F. Fed'ko, D. G. Kupriyan, V. V. Veduta, G. V. Pyankova, V. F. Anikin

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

**SYNTHETIC METHODS OF 1,8-NAPHTHALIMIDE DERIVATIVES AND THEIR
APPLICATION AS ANALYTIC REAGENTS**

Summary

The literary data concerning preparation methods of 1,8-naphthalimide derivatives and their use for fluorometric recognition of inorganic and organic compounds have been systematized.

Keywords: naphthalic anhydride, naphthalimide, aminolysis, alkylation.

УДК 544.77.052.5:547.295.5

В. Ф. Сазонова, М. А. Кожемяк, Ю. Э. Скубская

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

ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССА ФЛОТАЦИОННОГО ВЫДЕЛЕНИЯ ТОНКОЭМУЛЬГИРОВАННОЙ ПЕЛАРГОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Показана возможность интенсификации флотационного выделения пеларгоновой кислоты (ПК) из ее высокодисперсных эмульсий с помощью флокулянта — полиакриламида (ПАА) и коагулянта — сульфата алюминия. Установлено, что кинетика флотации ПК описывается уравнением первого порядка. При переходе от безреагентной флотации ПК к флотации с помощью ПАА значение константы скорости возрастает в 1,4–1,8 раза, а оптимальное время флотации сокращается от 25 до 7 мин. Добавление коагулянта (4 мг/л), перед добавлением к эмульсии ПАА, снижает остаточную концентрацию ПК от 300 до 30 мг/л. В интервале pH 2–8 ПК флотируется в форме флоккул в режиме пеночной флотации, а в интервале pH 9–12 — в форме пеларгоната калия в режиме пенной флотации. Проведен анализ влияния pH среды на эффективность флотационного выделения ПК в присутствии ПАА с помощью теории ДЛФО.

Ключевые слова: флотация, эмульсия, пеларгоновая кислота, флокулянт, коагулянт, флокуляция.

Эмульгированные жирные кислоты содержатся в сточных водах и технологических растворах предприятий, использующих экстракционные технологии [1], а также предприятий угольно-добывающей, топливной промышленности [2], производства синтетических жирных кислот [3], лаков, красок, искусственных волокон [4]. Необходимость очистки таких сточных вод обусловлена пагубным влиянием жирных кислот на флору и фауну [5] открытых водоемов, куда они могут попадать с неочищенными сточными водами. Наиболее рациональным методом очистки сточных вод от эмульгированных органических веществ, в том числе и жирных кислот, является флотация [6, 7], которая на очистных сооружениях может использоваться как самостоятельно, так и в сочетании с другими методами очистки.

Проведенное нами предварительное изучение закономерностей флотационного выделения тонкоэмульгированных жирных кислот показало, что пеларгоновая (нонановая $C_9H_{17}COOH$) кислота (ПК) характеризуется значительно более низкой флотационной активностью, чем энантовая (гептановая $C_6H_{13}COOH$) и каприловая (октановая $C_7H_{15}COOH$) кислоты.

Опыт показывает, что одним из наиболее эффективных методов интенсификации процесса флотационного выделения тонкоэмульгированных органических веществ, позволяющих управлять элементарным актом флотации, является использование различного рода реагентов — коагулянтов, флокулянтов, поверхностно-активных веществ. Действие таких реагентов сводится либо к устранению энергетического барьера отталкивания, препятствующего взаимодействию извлекаемых частиц (капель) с пузырьками воздуха, либо к коагуляции частиц с

образованием крупных агрегатов и увеличению вследствие этого эффективности их захвата пузырьками воздуха [8, 9].

Цель данной работы состояла в выяснении возможности интенсификации процесса флотационного выделения тонкоэмульгированной ПК с помощью полиакриламида (ПАА) – флокулянта широко используемого в практике водоподготовки и очистки сточных вод [10].

Объектами исследования служили 1,5%-ные эмульсии ПК, полученные путем ее ультразвукового диспергирования в дистиллированной воде в течение 10 мин. Источником ультразвука служил диспергатор УЗДН-2Т с рабочей частотой стриктора 44 кГц.

Благодаря высокой степени дисперсности ($r_n = 3,1$ мкм) и достаточно большому значению электрокинетического (ξ) потенциала капель ($\xi = 30$ мВ) эмульсии были достаточно устойчивы и не расслаивались в течение нескольких суток. Наивероятнейший радиус r_n дисперсной фазы эмульсий определяли с помощью кривых распределения капель по размерам, которые строили на основании данных микроскопических исследований эмульсий [11]. Электрокинетический потенциал капель и шариков парафина, имитирующих пузырьки воздуха, определяли микроэлектрофоретически [12]. Расчет величины ξ -потенциала осуществляли с помощью уравнения Гельмгольца-Смолуховского.

Межфазное натяжение ($\sigma_{ж-ж}$) на границе раздела двух жидких фаз – воды и ПК – определяли методом максимального давления в капле [12]. Вязкость эмульсий измеряли с помощью капиллярного вискозиметра Оствальда (тип ВПЖ-1).

В работе использовали водорастворимый, гидролизированный (степень гидролиза 30%) ПАА с молекулярной массой $4,6 \cdot 10^6$ [13]. В исследуемые эмульсии ППА вводили в виде его водного 0,04%-го раствора в количестве от 0,4 до 4 мг/л.

Флотационное извлечение ПК осуществляли на установке для флотации пневматического типа [14]. Объем эмульсии, заливаемой в колонку, равнялся 100 см³, расход воздуха – 0,037 см³/с на 1 см² пористой пластинки. Об эффективности процесса флотации судили по степени извлечения кислоты из эмульсии $\alpha = (C_0 - C) \cdot 100 / C_0$. Концентрацию кислоты в эмульсии до (C_0) и после (C) флотации определяли экстракционно-фотометрически [15]. Оптическую плотность (A) экстрактов измеряли с помощью фотоэлектрического колориметра КФК-2-УХЛ 4,2 с желтым светофильтром ($\lambda = 590$ нм) в кюветах с толщиной поглощающего слоя $l = 10 - 40$ мм. Кюветы выбирали таким образом, чтобы сохранялась прямолинейная зависимость $A = f(C)$, что подтверждает закон Бугера-Ламберта-Бера. Значения оптической плотности лежали в пределах 0,3–0,7.

Значения pH эмульсий контролировали с помощью иономера ЭВ-74 со стеклянным электродом и изменяли 0,1 М растворами HCl и KOH.

Проведенное формальное изучение кинетики флотационного выделения дисперсной фазы эмульсии ПК показало, что она удовлетворительно описывается уравнением первого порядка (рис. 1)

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

где A – максимальное (при данных условиях опытов) количество флотируемой ПК, %; α – количество ПК, флотируемое за время t , мин, %; K – константа скорости флотационного процесса, мин⁻¹.

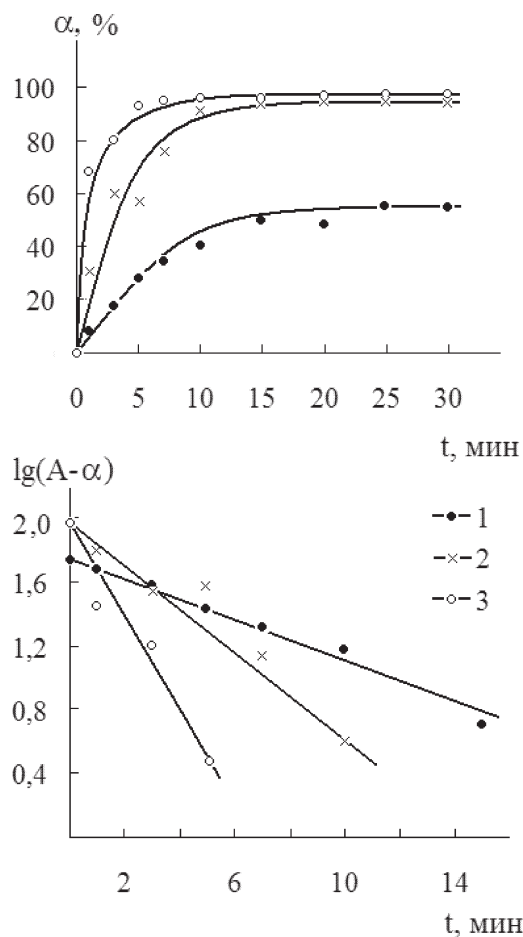


Рис. 1. Кинетика флотационного выделения пеларгоновой кислоты.
Расход ПАА, мг/л: 0 – (1); 0,4 – (2); 4 – (3).
Значение pH эмульсий: 3 – (1); 3,3 – (2, 3)

Из рис. 1 следует, что без предварительной флокуляции масляных капель флотация ПК мало эффективна: максимальная степень выделения ПК ($\alpha_{\text{макс}}$) после 25 мин флотации ($t_{\text{фл}}$) не превышает 55%. Добавление в эмульсии уже небольших (0,4 мг/л) количеств ПАА заметно улучшает показатели флотации: $\alpha_{\text{макс}}$ увеличивается до 98%. При этом $t_{\text{фл}}$ сокращается до 10 мин при $C_{\text{ПАА}} = 0,4$ мг/л и до 7 мин при $C_{\text{ПАА}} = 4$ мг/л. Характерно, что большая часть ПК (60% от $\alpha_{\text{макс}}$ при $C_{\text{ПАА}} = 0,4$ мг/л и 80% от $\alpha_{\text{макс}}$ при $C_{\text{ПАА}} = 4$ мг/л) извлекается за первые 3 мин флотации.

Значения величины K , найденные путем графического решения уравнения (1), составили: в отсутствии флокулянта – 0,14; при $C_{\text{ПАА}} = 0,4$ мг/л – 0,20; при $C_{\text{ПАА}} = 4$ мг/л – 0,25 мин⁻¹.

Положительное влияние добавок ПАА обусловлено связыванием отдельных капель ПК мостиками из молекул флокулянта, приводящим к образованию визуально наблюдаемых флокул нитевидной и реже хлопьевидной структуры. Об-

разующиеся флоккулы (агрегаты капель пеларгоновой кислоты) обладают большей флотационной активностью, чем отдельные капли эмульсии. Остаточная концентрация ПК в растворе после флотации равнялась 300 мг/л (при $C_{\text{ПАА}} = 4$ мг/л).

Таким образом, было установлено, что образование агрегатов масляных капель (флокул) благоприятно сказывается на показателях флотации, что хорошо согласуется с представлениями о так называемой флокулярной флотации [16].

Добавление в эмульсию коагулянта ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$)* перед добавлением ПАА в количестве 4 мг/л и последующая флотационная обработка эмульсии в течение 3 мин позволили снизить не только остаточную концентрацию ПК (от 300 до 30 мг/л), но и степень перехода раствора в пену (от 90 до 20%-ов). Полученная глубина очистки позволяет переходить к повторному водоснабжению в техническом водопользовании.

При добавлении все возрастающих количеств ПАА (рис. 2 а) степень флотационного извлечения ПК сначала увеличивается, а затем уменьшается. С увеличением времени флотации от 3 до 10 мин, максимум на кривых зависимости $\alpha = f(q)$ сужается и смещается в сторону меньших расходов флокулянта. Это, очевидно, обусловлено влиянием времени, необходимым для формирования флокул [17] и увеличением их флотационной активности, которая, в свою очередь, является функцией размера флокул, величины их заряда и степени гидрофобности [18].

Межфазное натяжение (рис. 2 б) на границе раздела фаз двух взаимно насыщенных жидкостей (воды и ПК) при добавлении все возрастающих количеств ПАА сначала снижается, а затем, в интервале $q = 4 - 8$ мг/л, остается практически постоянной.

Характер изменения вязкости дисперсионной среды (рис. 2 в) в присутствии все возрастающих количеств ПАА коррелирует с характером изменения степени извлечения ПК в тех же условиях. Наблюдаемая корреляция соответствует общепринятым представлениям [19], согласно которым скорость флотационного извлечения эмульгированных органических веществ возрастает при уменьшении вязкости дисперсионной среды.

Заметное влияние на степень флотационного выделения ПК оказывает pH среды (рис. 3). Наиболее эффективно процесс флотации протекает в интервале pH 4,5–5,0, в котором, наряду с высокой степенью извлечения ($\alpha = 98\%$), наблюдается незначительная степень перехода раствора в пену ($\beta = 3-20\%$).

Электрокинетический потенциал флокул в области значений pH, рациональных для их флотационного выделения (pH = 4,5–5,0), имеет минимальные значения или близок к нулю. Введение в эмульсию ПК ПАА смещает изоэлектрическую точку капель ПК в сторону больших значений pH.

Из рис. 4 а видно, что в интервале значений pH 2–8 система до флотации мутная, в интервале pH 8–9 мутность резко уменьшается, а при pH 12 система практически прозрачная. Интервал значений pH, для которого характерна высокая мутность системы (низкий коэффициент светопропускания), до флотации шире (pH 2–8), чем после флотации (pH 2–5). При увеличении pH от 5 до 12 интенсивности светопропускания эмульсии после флотации резко увеличи-

* Флокулянт вводили через 2 мин после добавления коагулянта; pH среды поддерживали с помощью 0,1 М раствора NaOH в пределах 6,8–7,2, что обеспечивало наиболее полный гидролиз сульфата алюминия, т.к. в этом интервале pH образующийся гидроксид алюминия имеет минимальную растворимость.

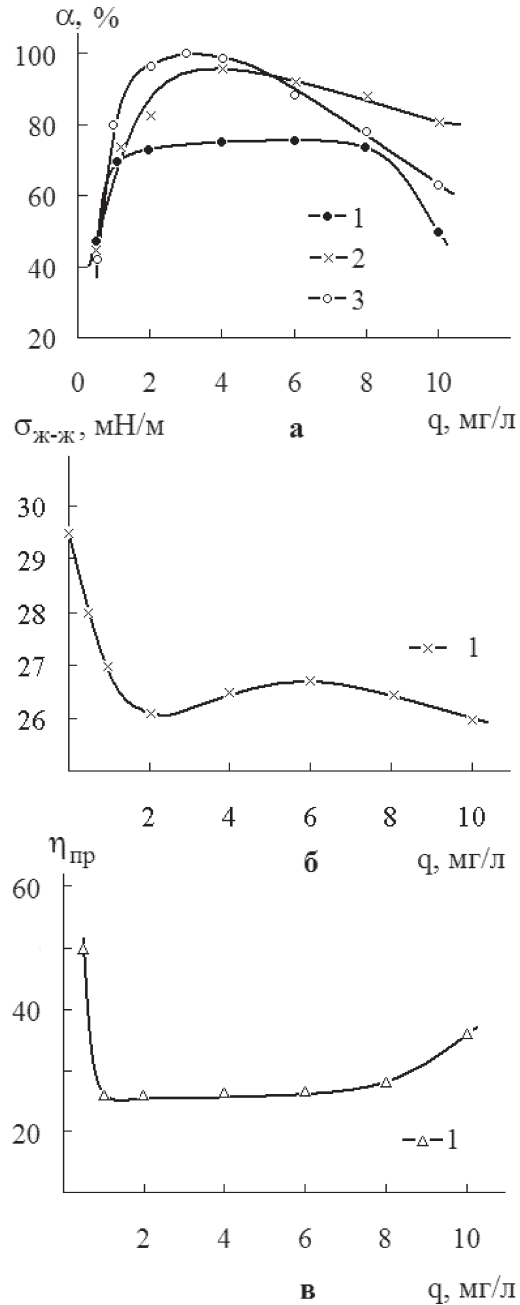


Рис. 2. Влияние расхода (q) ПАА на: а — степень (α) флотационного выделения пеларгоновой кислоты. Время флотации, мин: 3 — (1); 7 — (2); 10 — (3); б — межфазное натяжение ($\sigma_{ж-ж}$) между двумя насыщенными жидкостями (вода — пеларгоновая кислота); в — приведенную вязкость ($\eta_{пр}$) дисперсионной среды эмульсий пеларгоновой кислоты.

рН эмульсий: 3,3

вается (рис. 4 а). Пена, образующаяся на поверхности раствора в процессе флотации, быстро разрушалась с образованием пенки.

Наблюдаемые явления позволяют сделать вывод о том, что в области значений рН 2–8 ПК флотируется в виде флокул. Причем флокулы начинают эффективно флотироваться в интервале рН 4,5 – 5,0, соответствующем их изоэлектрическому, или близкому к нему, состоянию (рис. 3), что способствует их закреплению на поверхности пузырьков воздуха. В области значений рН 9 – 12 флотацией выделяется хорошо растворимый поверхностно-активный пеларгонат калия, образующийся в результате омыления ПК. Омыление ПК сопровождается уменьшением вязкости эмульсии (рис. 4б), что связано, очевидно, с разрушением флокул.

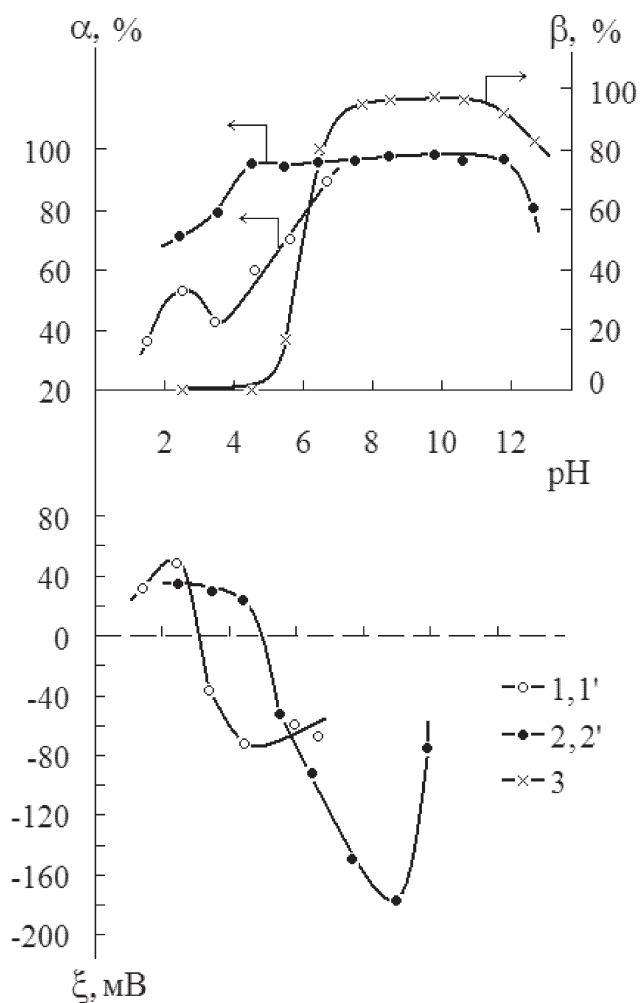


Рис. 3. Влияние рН на степень флотационного выделения (α), степень перехода раствора в пену (β) и электрокинетический (ξ) потенциал флокул.

Расход ПАА, мг/л: 0 – (1, 1'); 4 – (2, 2', 3).

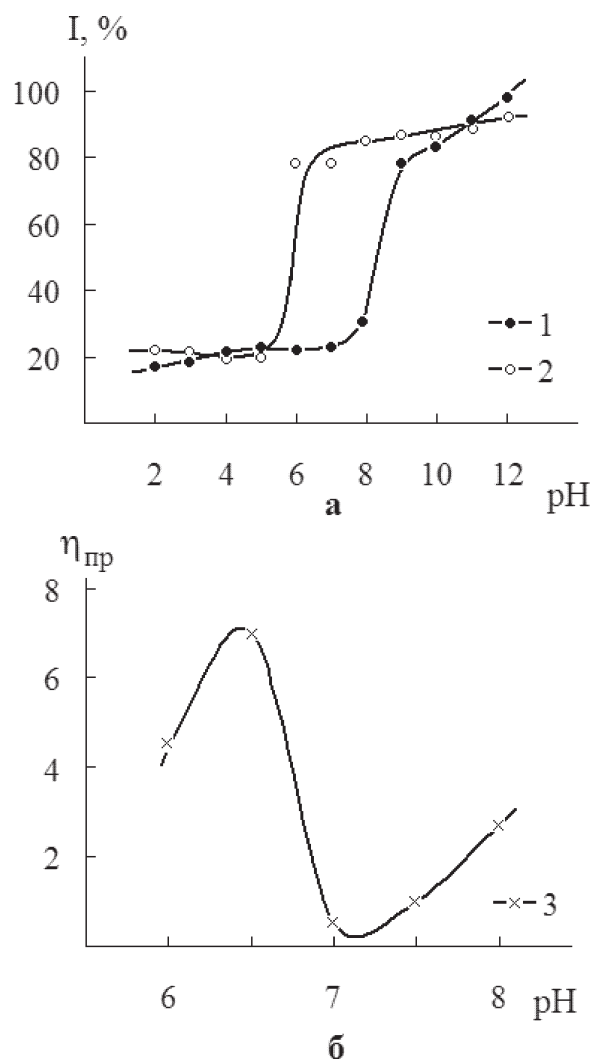


Рис. 4. Влияние pH среды на: а – интенсивность (I) светопропускания эмульсий пеларгоновой кислоты до (1) и после (2) флотации; б – приведенную вязкость ($\eta_{пр}$) эмульсий пеларгоновой кислоты.
Время флотации 3 мин.

Анализ влияния концентрации ионов водорода на эффективность флотационного извлечения тонкоэмульгированной ПК с позиций теории гетеро-коагуляции ДЛФО [20] показал (рис. 5), что при pH 6,5 на потенциальной кривой взаимодействия флоккул и пузырьков воздуха имеется значительный по высоте ($U = 600$ кТ) энергетический барьер отталкивания, препятствующий закреплению флоккул на пузырьках. Вместе с тем, на этой кривой имеется достаточно глубокий ($U = 50$ кТ) дальний потенциальный минимум. Это указывает на возмож-

ность взаимодействия флоккул с пузырьками воздуха на расстояниях (>200 нм), отвечающих дальнему минимуму (возможность такой фиксации предсказана в работах [20, 21]). При pH 8, при котором ПК, по-видимому, частично флотируется в форме пеларгоната калия, процесс протекает в отсутствие энергетического барьера отталкивания.

Очевидно, что флотационный процесс, протекающий в отсутствие энергетического барьера (рис. 5, кривая 2), может быть описан уравнением

$$W = -\frac{dC}{dt} = KC, \quad (2)$$

где W — скорость флотации; K — константа скорости флотации, зависящая от температуры и гидродинамических условий процесса; C — концентрация ПК в момент времени, t .

При наличии энергетического барьера (рис. 5, кривая 1) скорость флотации уменьшается, причем сила влияния энергетических затруднений при сближении флоккул с пузырьками воздуха лимитируется высотой энергетического барьера U . Кинетическое уравнение (2) для этого случая принимает вид

$$W = -\frac{dC}{dt} = K_0 \cdot C \cdot e^{-\frac{U}{kT}}, \quad (3)$$

где $K_0 = K / e^{-\frac{U}{kT}}$ — предэкспонента, характеризующая скорость флотации в отсутствие энергетического барьера отталкивания (при $U = 0$); $e^{-\frac{U}{kT}}$ — множитель, имеющий смысл фактора замедления скорости флотации $W \left(W = f\left(\frac{1}{U}\right) \right)$. Он показывает, что скорость гетерокоагуляционного взаимодействия капли с пузырьком воздуха определяется величиной энергетического барьера отталкивания. Максимальная скорость достигается когда $\left(e^{-\frac{U}{kT}} \right)_{U \rightarrow 0} = 1$.

Энергию притяжения капель эмульсии к пузырькам воздуха U_m , обусловленную действием сил Ван-дер-Ваальса–Лондона, рассчитывали по уравнению, описывающему взаимодействие двух сфер [22]

$$-U_m = \frac{A^* \cdot \overline{R}_n \cdot \overline{R}_k}{6 \cdot H \cdot (\overline{R}_n + \overline{R}_k)},$$

где A^* — сложная постоянная молекулярных сил притяжения Гамакера (принимали равной $5 \cdot 10^{-20}$ Дж):

$$A^* = \left(\sqrt{A_{11}} - \sqrt{A_{22}} \right)^2,$$

где A_{11} и A_{12} — постоянные молекулярных сил притяжения соответственно углеводов и воды; $\overline{R}_n$ и $\overline{R}_k$ — усредненные радиусы пузырьков воздуха и капель эмульсии соответственно; H — толщина слоя раствора, разделяющего пузырек воздуха и каплю эмульсии.

Энергию ионно-электростатического взаимодействия пузырьков воздуха и капель эмульсии U_i обусловленную перекрытием их двойных электрических слоев, находили по уравнению

$$U_i = \frac{\varepsilon \cdot \overline{R_n} \cdot \overline{R_k} \cdot (\overline{\psi_n^2} + \overline{\psi_k^2})}{4 \cdot (\overline{R_n} + \overline{R_k})} \cdot \left[\frac{2 \cdot \overline{\psi_n} \cdot \overline{\psi_k}}{\overline{\psi_n^2} + \overline{\psi_k^2}} \cdot \ln \frac{1 + e^{-\chi H}}{1 - e^{-\chi H}} + \ln(1 - e^{-2\chi H}) \right],$$

где ε – диэлектрическая проницаемость среды; $\overline{\psi_n}$ и $\overline{\psi_k}$ – усредненные штерновские потенциалы пузырьков воздуха и частиц сублата (принимали равными

их ξ -потенциалам [22]); $\chi = \sqrt{\frac{2e^2 \sum n_i \cdot Z_i^2}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot kT}}$ – параметр Дебая (величина, обратная толщине двойного электрического слоя δ), зависящий от заряда (Z_i) и концентрации (n_i) противоионов.

Суммарную энергию взаимодействия пузырьков воздуха и капель эмульсии (энергетический барьер отталкивания) U определяли по уравнению

$$U = -U_m + U_i.$$

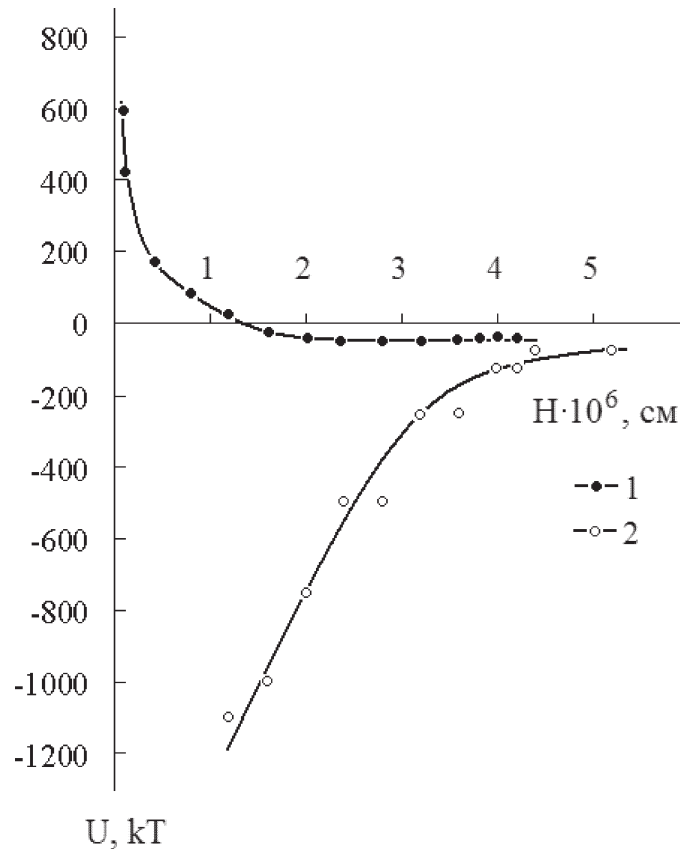


Рис. 5. Потенциальные кривые взаимодействия флокул и пузырьков воздуха. pH: 6,5 – (1), 8,0 – (2)

На основании проведенных исследований можно сделать вывод, что при добавлении к эмульсии ПК небольших (0,4 – 4,0 мг/л) количеств ПАА происходит флокуляция капель ПК, что заметно интенсифицирует процесс флотации. Увеличивается до 98% степень выделения ПК, в 1,4–1,8 раза возрастает скорость процесса флотации и сокращается до 7 – 10 мин время, необходимое для максимально полного (при данных условиях) выделения ПК, расширяется интервал pH, благоприятный для процесса флотации. Анализ кинетических закономерностей флотационного выделения ПК с позиций формальной кинетики и с позиций теории ДЛФО (для случая гетерокоагуляции) представляет интерес с точки зрения расширения представлений о механизме флотационного выделения дисперсной фазы эмульсий жирных кислот и путях интенсификации процесса флотации.

Литература

1. Гиндин Л. М. Экстракционные процессы и их применение. — М.: Наука, 1984. — 144 с.
2. Дедков Ю. М., Климовицкая Л. М. Компонентный состав водотоков и сточных вод. Сообщение 2. Сточные воды угольно-добывающей, топливной, черной и цветной металлургических промышленности. — Казань: ВИНТИ, 1984. — 39 с.
3. Проскуряков В. А., Шмидт Л. И. Очистка производственных сточных вод химической промышленности — Л.: Химия, 1977. — 463 с.
4. Очистка производственных сточных вод / Под ред. Ю. И. Турского. — Л.: Химия, 1967. — 331 с.
5. Грушко Я. М. Вредные органические соединения в промышленных сточных водах. — Л.: Химия, 1982. — 98 с.
6. Скрылев Л. Д., Небеснова Т. В., Сазонова В. Ф. Гетерокоагуляционная модель флотационного выделения тонкодиспергированных растительных масел // Экотехнологии и ресурсосбережение. — 1997. — №4. — С. 59–63.
7. О флотационном выделении алифатических спиртов из их разбавленных эмульсий / В. Ф. Сазонова, Л. Д. Скрылев, О. В. Перлова, М. А. Кожемяк // Укр. хим. журн. — 2002. — Т. 68, №10. — С. 96 – 99.
8. Rulyov N. N. Application of ultra-flocculation and turbulent micro-flotation to the removal of fine contaminants from water // J. Colloids and Surfaces. A: Physicochemical and Engineering Aspects. — 1999. — Vol. 151. — P. 283–291.
9. Гончарук В. В., Лещенко А. В., Сотскова Т. З. Влияние добавок ПАВ на эффективность действия флокулянтов в процессе флокоагуляционной очистки воды // Химия и технология воды. — 2000. — Т. 22, №1. — С. 56–64.
10. Савицкая М. Н., Хомедова Ю. Д. Полиакриламид. — К.: Техника, 1969. — 184 с.
11. Практикум по коллоидной химии и электронной микроскопии / Под ред. С. С. Воюцкого, Р. М. Панича. — М.: Химия, 1974. — 224 с.
12. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии / Под ред. Ю. Г. Фролова, А. С. Гродского. — М.: Химия, 1986. — 216 с.
13. Стрельцова Е. А., Тымчук А. Ф., Пузырева И. В. Свойства пен растворов поверхностно-активных веществ, содержащих полиакриламид // Вісник ОНУ. — Т. 9, № 6. — 2004. — С. 67–74.
14. Тонкодиспергированные твердые растворы пальмитиновой кислоты в парафине как флотационные собиратели ионов тория / Л. Д. Скрылев, О. В. Перлова, В. Ф. Сазонова, Р. Г. Эрнандес // Изв. вузов. Горный журн. — 1993, № 2. — С. 126–130.
15. Коренман И. М. Фотометрический анализ. Методы определения органических соединений. — М.: Химия, 1975. — 245 с.
16. Рулев Н. Н., Донцова Т. А. Использование тонкодисперсных сорбентов в комбинации с флокулянтной микрофлотацией для извлечения Cu^{2+} и Ni^{2+} из водных растворов // Химия и технология воды. — 2003. — Т. 25, № 6. — С. 533–540.
17. Зависимость флокулирующего действия анионного и катионного полиакриламидных флокулянтов и их смеси от pH среды / В. А. Мягченков, В. Е. Проскурина, Г. В. Булидорова и др. // Химия и технология воды. — 2001. — Т. 23, № 3. — С. 285–296.
18. Лу Шоу-Цзы О роли гидрофобного взаимодействия во флотации и флокуляции // Коллоидн. журн. — 1990. — Т. 52, № 5. — С. 858–864.

19. Эмульсии / Под ред. Ф. Шермана. — Л.: Химия, 1972. — 448 с.
20. Дерягин Б. В., Духин С. С., Рулев Н. Н. Кинетическая теория флотации мелких частиц // Успехи химии. — 1982. — Т. 51, № 1. — С. 92–118.
21. Мищук Н. А., Копал Л. К., Духин С. С. Особенности гетерокоагуляции при микрофлотации // Коллоидн. журн. — 2000. — Т. 62, № 2. — С. 211–221.
22. Зонтаг Г., Штрэнге К. Коагуляция и устойчивость дисперсных систем. — Л.: Химия, 1973. — 254 с.

В. Ф. Сазонова, М. А. Кожемяк, Ю. Е. Скубська

Одеський національний університет ім. І. І. Мечникова,
кафедра фізичної та колоїдної хімії
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65026, Україна,
E-mail: vsazonova@onu.edu.ua

**ІНТЕНСИФІКАЦІЯ ПРОЦЕСА ФЛОТАЦІЙНОГО ВИДІЛЕННЯ
ТОНКОЕМУЛЬГОВАНОЇ ПЕЛАРГОНОВОЇ КИСЛОТИ**

Резюме

Показана можливість інтенсифікації флотаційного виділення пеларгонової кислоти (ПК) з її вискодисперсних емульсій за допомогою флокулянту — поліакриламід (ПАА) та коагулянту — алюміній сульфату. Встановлено, що кінетика флотації ПК описується рівнянням першого порядку. При переході від безреагентної флотації ПК до флотації за допомогою ПАА значення константи швидкості зростає в 1,4–1,8 разів, а оптимальний час флотації скорочується від 25 до 7 хв. Додавання коагулянту (4 мг/л), перед додаванням до емульсії ПАА, знижує залишкову концентрацію ПК від 300 до 30 мг/л. В інтервалі рН 2–6 ПК флотується в формі флокул у режимі піночної флотації, а в інтервалі рН 9–12 — в формі калій пеларгонату в режимі пінної флотації. Проведено аналіз впливу рН середовища на ефективність флотаційного виділення ПК у присутності ПАА за допомогою теорії ДЛФО.

Ключові слова: флотація, емульсія, пеларгонова кислота, флокулянт, коагулянт, флокуляція.

V. F. Sazonova, M. A. Kojemyak, Yu. E. Skubskaya

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

**INTENSIFICATION OF PROCESS FLOTATION ISOLATION FINE-EMULSIFIED OF
PELARGONIC ACID**

Summary

The opportunity of intensification of flotation isolation of pelargonic acid (PA) from its superfine emulsions with the help of flocculant — polyacrylamide (PAA) and a coagulant - aluminium sulphate is shown. It is established, that the kinetics of PA flotation is described by the equation of the first order. At transferring from flotation of PA to flotation with help PAA value of a kinetic constant grows in 1,4–1,8 times, and optimal time of flotation contracts from 25 up to 7 min. Addition of coagulant (4 mg/l), before addition to emulsion PAA, reduces residual concentration of PA from 300 up to 30 mg/l. In an interval pH 2–8 PA float in the form floccules in a mode of froth flotation, and in an interval pH 9–12 — in the form pelargonate potassium in a mode of foam flotation. The analysis of influence pH medium on efficiency of PA flotation isolation at presence PAA with the help of theory DLFO is carried out.

Keywords: flotation, emulsion, pelargonic acid, flocculant, coagulant, flocculation.

УДК 544.723:661.183.2:66.291.3:543.395

Л. М. Солдаткина, Е. В. Сагайдак

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

ИССЛЕДОВАНИЕ СОВМЕСТНОЙ АДСОРБЦИИ КИСЛОТНОГО ОРАНЖЕВОГО И ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТА НАТРИЯ НА АКТИВИРОВАННОМ УГЛЕ БАУ-А

Изучена адсорбция кислотного оранжевого, додецилсульфата натрия и их смесей из разбавленных водных растворов на активированном угле БАУ-А при различных значениях pH (3, 6, 10). Установлено, что при адсорбции смесей красителя и ПАВ наблюдается синергетический эффект, проявляющийся в увеличении адсорбции красителя. Показано, что краситель на адсорбцию ПАВ не оказывает влияния. Величина суммарной адсорбции извлекаемых компонентов и величина адсорбции каждого компонента зависят от состава смеси.

Ключевые слова: кислотный оранжевый, додецилсульфат натрия, адсорбция, активированный уголь.

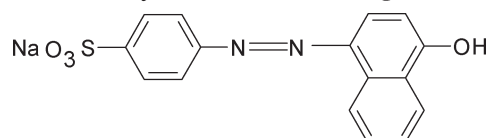
Большинство представленных в литературе работ по адсорбции красителей и ПАВ из водных растворов посвящено изучению их адсорбции из индивидуальных растворов на различных адсорбентах (активированных углях [1], силикагелях [2], гидроксидах алюминия и железа [3], глинистых минералах [4], промышленных отходах [5,6]). В последние годы появились немногочисленные сведения об адсорбции смесей ПАВ [7,8] и смесей красителей из водных растворов на твердых адсорбентах [9]. В тоже время, закономерности совместной адсорбции красителей и ПАВ из водных растворов до настоящего времени не исследовались.

Изучение адсорбции смесей красителей и ПАВ на границе раздела твердый адсорбент – водный раствор имеет важное значение для дальнейшей разработки современной теории адсорбции из растворов, а также для практического решения задач, связанных с проблемами обезвреживания промышленных сточных вод.

В данной работе изложены результаты исследований, направленных на выяснение влияния состава смеси кислотного оранжевого и додецилсульфата натрия, как на величину суммарной адсорбции извлекаемых компонентов, так и на величину адсорбции каждого компонента.

Материалы и методы исследования

Объектами исследования служили кислотный оранжевый (КО)



и додецилсульфат натрия (ДДСН) квалификации х.ч. Суммарная концентрация компонентов смеси составляла $1,4 \cdot 10^{-4}$ М.

В качестве адсорбента выбран гранулированный активированный уголь БАУ-А с удельной поверхностью (по азоту) $820 \text{ м}^2/\text{г}$, суммарным объемом пор $1,29 \text{ см}^3/\text{г}$ и размером частиц $1\text{--}1,5 \text{ мм}$. Активированный уголь предварительно подготавливали: обеспыливали на сите с отверстиями $0,25 \text{ мм}$ в течение 3 мин, подвергали трёхкратному кипячению по 15 мин в дистиллированной воде. Затем адсорбент высушивали при температуре 110°C в течение 24 ч и отсеивали для получения необходимой фракции.

Адсорбцию КО и ДДСН исследовали в статических условиях путем встряхивания $0,15 \text{ г}$ адсорбента со 100 см^3 исследуемых растворов на вибраторе при скорости встряхивания 115 кол/мин в течение 8 ч. Предварительно нами было найдено, что этого времени достаточно для установления в системе адсорбционного равновесия. Затем растворы декантировали, отбирали пробу и определяли равновесную концентрацию КО (спектрофотометрическим методом) и ДДСН (экстракционно-фотометрическим методом). Исследования показали, что выбранные методики анализа красителя и ПАВ можно применять для их количественного определения из водных растворов смесей, поскольку КО и ДДСН в смесях не оказывают влияния на светопоглощение друг друга в видимой области.

Величину удельной адсорбции извлекаемых веществ рассчитывали по уравнению

$$A = \frac{C_0 - C_p}{m} V, \quad (1)$$

где C_0 — начальная концентрация вещества до адсорбции; C_p — равновесная концентрация вещества после адсорбции; m — масса адсорбента; V — объём пробы. Средняя ошибка определения адсорбции на основании данных 2–3 параллельных измерений составляла 5%.

Опыты проводили при температуре $20 \pm 1^\circ\text{C}$. В качестве фонового электролита использовали $0,01 \text{ М NaCl}$. Адсорбцию КО и ДДСН определяли при значениях pH исследуемых растворов 3, 6, 10.

Результаты и их обсуждение

Анализ изотерм адсорбции КО и ДДСН из их индивидуальных растворов на активированном угле БАУ-А, представленных на рис. 1, показал, что изотермы адсорбции красителя имеют менее резкий подъем, чем изотермы адсорбции ПАВ. Установлено, что адсорбция КО уменьшается при изменении pH раствора от 3 до 10, а адсорбция ДДСН при pH 3 и 10 практически одинакова, однако снижается при pH 6.

Эффекты взаимного влияния красителя и ПАВ в смеси изучали с помощью диаграмм «состав смеси — свойство» [10], а именно «состав смеси — адсорбция».

Для выяснения влияния состава смеси красителя и ПАВ на процесс адсорбции были сопоставлены значения адсорбции исследованных реальных систем и идеальных гипотетических систем, в которых энергия и энтропия каждого компонента зависят от его природы и температуры раствора, но не зависят от присутствия других компонентов.

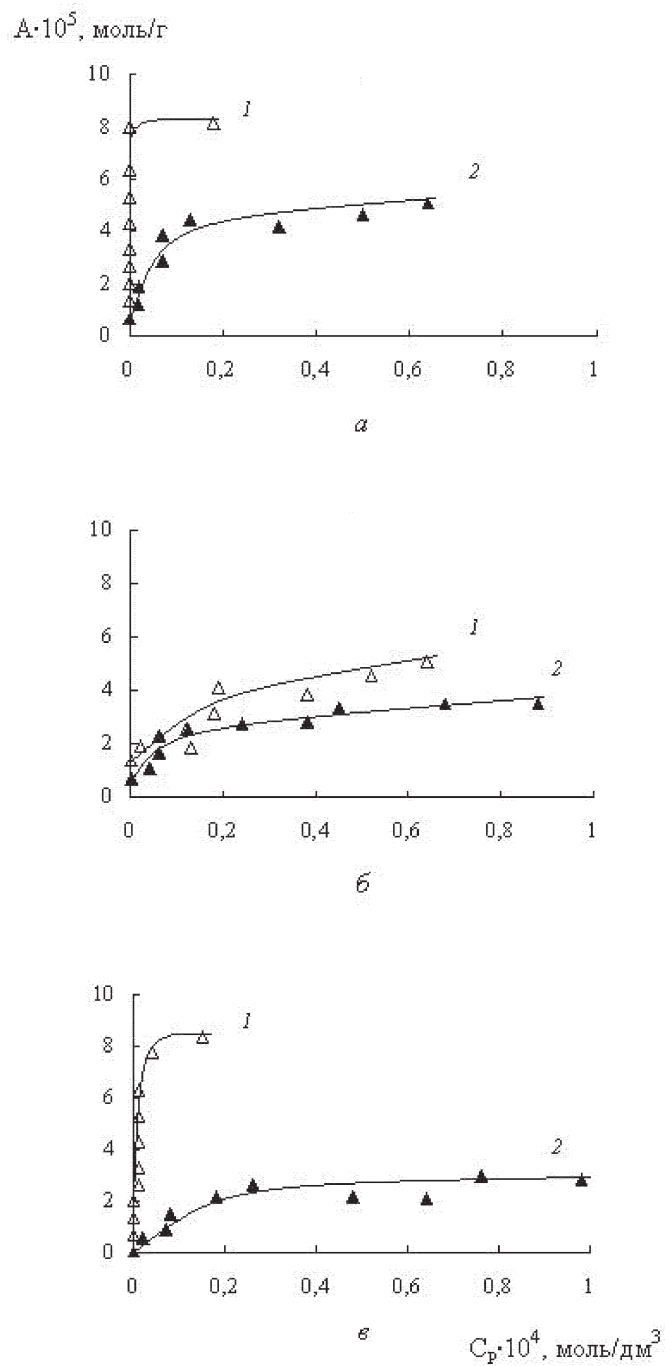


Рис. 1. Изотермы адсорбции ДДСН (1) и КО (2) из их индивидуальных водных растворов на активированном угле БАУ-А при pH: 3 (а), 6 (б), 10 (в)

Величину суммарной удельной адсорбции для идеальных гипотетических систем рассчитывали по уравнению [8]

$$A_{\text{см}} = \alpha_{\text{КО}} A_{\text{КО}} + \alpha_{\text{ДДСН}} A_{\text{ДДСН}}, \quad (2)$$

где $A_{\text{см}}$ — удельная суммарная адсорбция КО и ДДСН; $A_{\text{КО}}$ и $A_{\text{ДДСН}}$ — удельная адсорбция соответственно КО и ДДСН из индивидуального раствора; $\alpha_{\text{КО}}$ и $\alpha_{\text{ДДСН}}$ — мольная доля в растворе соответственно КО и ДДСН при их совместном присутствии.

Для идеальных систем наблюдается прямолинейная зависимость адсорбции ПАВ, красителя или их смеси от состава раствора (рис. 2–4, кривые 1, 2, 3). Для всех исследованных реальных смесей КО и ДДСН установлено, что их суммарная адсорбция, найденная экспериментально, превышает теоретически рассчитанную, то есть наблюдается синергизм адсорбции (рис. 2–4, кривая 3').

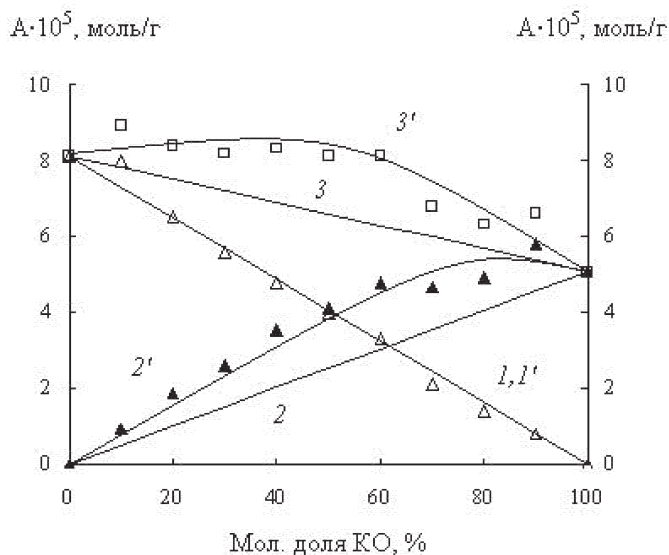


Рис. 2. Влияние состава смеси красителя и ПАВ на величину адсорбции ДДСН (1, 1'), КО (2, 2') и на величину их суммарной адсорбции (3, 3') из водных растворов при pH=3 на активированном угле БАУ-А (кривые 1, 2, 3 — расчетные данные, 1', 2', 3' — экспериментальные данные)

Сопоставление экспериментально найденных величин адсорбции каждого компонента с теоретически рассчитанными величинами показало, что при адсорбции КО из смеси с ДДСН проявляется синергизм в отклонении значений адсорбции КО для всех исследованных областей значений pH (рис. 2–4, кривая 2'). В кислой и щелочной области экспериментальные значения адсорбции ДДСН в присутствии КО совпадают с теоретически рассчитанными значениями адсорбции, которые описываются прямолинейной зависимостью (рис. 2, 4, кривые 1, 1'). Коэффициент корреляции для кривой 1' составляет $R^2=0,99$, т.е. наблюдается аддитивность адсорбции ДДСН. При pH раствора, равном 6, экспериментально найденные значения адсорбции ДДСН (рис. 3, кривая 1') незначительно отклоняются от теоретически рассчитанных значений адсорбции, коэффициент корреляции $R^2=0,96$ (рис. 3, кривая 1).

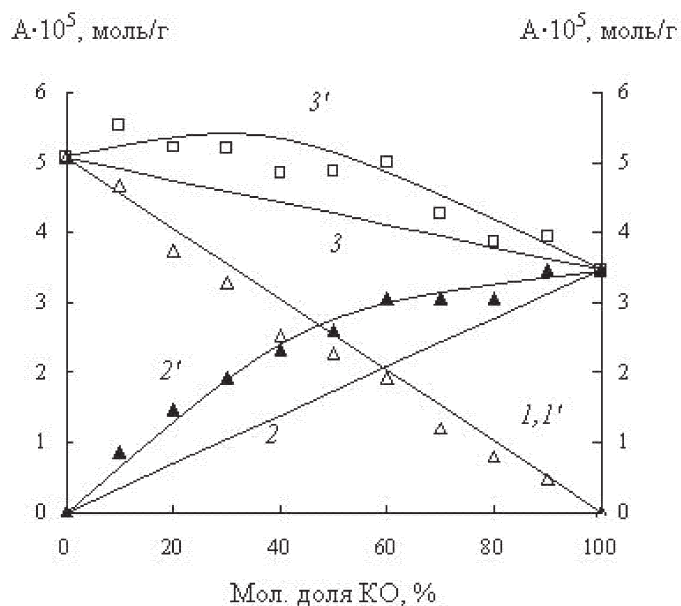


Рис. 3. Влияние состава смеси красителя и ПАВ на величину адсорбции ДДСН (1, 1'), КО (2, 2') и на величину их суммарной адсорбции (3, 3') из водных растворов при рН=6 на активированном угле БАУ-А (кривые 1, 2, 3 – расчетные данные, 1', 2', 3' – экспериментальные данные)

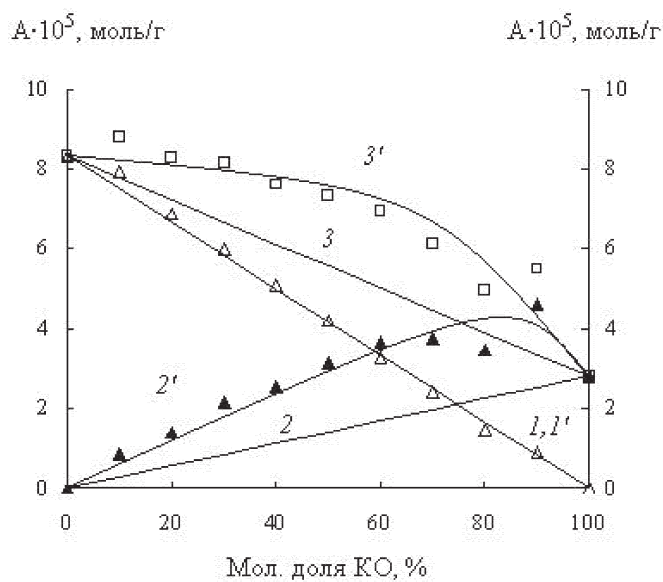


Рис. 4. Влияние состава смеси красителя и ПАВ на величину адсорбции ДДСН (1, 1'), КО (2, 2') и на величину их суммарной адсорбции (3, 3') из водных растворов при рН=10 на активированном угле БАУ-А (кривые 1, 2, 3 – расчетные данные, 1', 2', 3' – экспериментальные данные)

Выводы

Таким образом, при адсорбции КО и ДДСН из их смеси компонент, обладающий более высокой адсорбционной активностью в индивидуальных растворах (ПАВ), адсорбируется из бинарных растворов на поверхности угля независимо от содержания менее активного компонента (красителя). Вещество, обладающее меньшей адсорбционной активностью в индивидуальных растворах (краситель), проявляет синергизм адсорбции в присутствии более адсорбционно-активного компонента. Это, по-видимому, связано с гидрофобными взаимодействиями углеводородных радикалов ПАВ с углеводородными фрагментами молекул красителя в адсорбционном слое (гидрофобные взаимодействия подавляют гидратационные эффекты гидрофильных групп красителя, способствуя его адсорбционному извлечению).

Литература

1. *Адсорбция органических веществ из воды* / А. М. Когановский, Н. А. Клименко, Т. М. Левченко, И. Г. Рода. — Л.: Химия, 1990. — 256 с.
2. Хохлова Т. Д., Никитин Ю. С. Влияние химии поверхности и пористой структуры модифицированных силикагелей на адсорбцию красителей из воды // *Химия и технология воды*. — 1991. — Т. 13, № 8. — С. 681–684.
3. Клименко Н. А., Лозовская Н. Ф., Кожанов В. А. Удаление красителей из сточных вод текстильных предприятий при обработке их коагулянтами // *Химия и технология воды*. — 1980. — Т. 2, № 5. — С. 450–454.
4. Тарасевич Ю. И., Сребродольский Ю. И., Дорошенко В. Е. Очистка воды от анионных красителей при помощи полусинтетического сорбента на основе монтмориллонита и основных солей алюминия // *Химия и технология воды*. — 2004. — Т. 26, № 3. — С. 299–306.
5. Sivaraj R., Namasivayam C., Kadirvelu K. Orange peel as an adsorbent in the removal of Acid violet 17 (acid dye) from aqueous solutions // *Waste Management*. — 2001. — Vol. 21. — P. 105–110.
6. Removal of Dyes from Wastewater Using Flyash, a Low-Cost Adsorbent / D. Mohan, K. P. Singh, G. Singh, K. Kumar // *Ind. Eng. Chem. Res.* — 2002. — Vol. 41. — P. 3688–3695.
7. Adsorption of Mixed Anionic and Nonanionic Surfactants at the Hydrophilic Silicon Surface / J. Penfold, E. Staples, I. Tucker, R. Thomas // *Langmuir*. — 2002. — Vol. 18, N 15. — P. 5755–5760.
8. Смешанные адсорбционные слои неионогенного и катионного ПАВ на кварце / О. А. Соболева, А. А. Ярославцев, Г. А. Бадун, Б. Д. Сумм // *Коллоидн. журн.* — 2004. — Т. 66, № 4. — С. 525–532.
9. Palit D., Moulic S. P. Adsorption of the Dyes (Methylene Blue and Acridine Orange and Their Mixtures) from Aqueous Solutions on Cholesterol Surface // *Коллоидн. журн.* — 2003. — Т. 65, № 3. — С. 383–390.
10. *Коллоидные поверхностно-активные вещества. Физико-химические свойства* / К. Шинода, Т. Такагава, Б. Тамамуси, Т. Исемура. — М.: Мир, 1966. — 319 с.

Л. М. Солдаткина, Е. В. Сагайдак

Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова,
химический факультет, кафедра физической та коллоидной химии,
вул. Дворянская, 2, Одеса 65026, Украина

ВИВЧЕННЯ СУМІСНОЇ АДСОРБЦІЇ КИСЛОТНОГО ЖОВТОГАРЯЧОГО І ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТУ НАТРІЮ НА АКТИВОВАНОМУ ВУГІЛЛІ БАВ-А

Резюме

Вивчена адсорбція кислотного жовтогогарячого, додецилсульфату натрію та їх сумішей із розведених розчинів на активованому вугіллі БАВ-А при різних значеннях рН (3,6,10). Встановлено, що при адсорбції сумішей барвника і ПАВ спостерігається синергетичний

ефект, який проявляється у збільшенні адсорбції барвника. Показано, що барвник на адсорбцію ПАР не впливає. Величина сумарної адсорбції компонентів, що виділяються, а також величина адсорбції кожного компонента залежить від складу суміші.

Ключові слова: кислотний жовтогобарячий, додецилсульфат натрію, адсорбція, активоване вугілля.

L. M. Soldatkina, Ie. V. Sagaidak

I. I. Mechnikov Odessa national university,
Department of physical and colloid chemistry,
Dvoryanskaya Str., 2, Odessa, 65026, Ukraine

STUDY OF COMMON ACID ORANGE AND SODIUM DODECYLSULFATE ADSORPTION ON ACTIVATED CARBON BAC-A

Summary

Adsorption of Acid Orange, sodium dodecylsulfate and their mixtures from dilute solutions on the activated carbon BAC-A at different pH values (3,6,10) has been studied. It was fixed that synergism of Acid Orange adsorption in the presence of surfactant was observed, what is seen in increasing of dye adsorption. It was shown that dye did not influence on surfactant adsorption. Common adsorption value of components and adsorption value of each component depend on mixture composition.

Keywords: Acid Orange, sodium dodecylsulfate, adsorption, activated carbon.

УДК 547.631.6.831+579.864

Л. В. Гришук^{1,2}, Е. І. Іванов, Г. М. Турянська²¹Фізико-хімічний інститут ім. О.В. Богатського НАН України,
відділ каталізу,
Люстдорфська дорога, 86, Одеса, 65080, Україна.²Одеський національний університет ім. І. І. Мечникова,
кафедра фармацевтичної хімії,
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65026, Україна.**СИНТЕЗ НОВИХ 6-R-1,2-ДИГІДРОХІНОЛІН-2-ОНІВ**

Реакція гетероциклізації 2-хлороацетиламінобензофенонів, як з електроноакцепторними так і електронодонорними замісниками у 5 положенні, з нітритом натрію в середовищі ДМФА або ДМСО приводить до нових 6-заміснених 3-нітро-4-феніл 1,2-дигідрохінолін-2-онів, потенційних біологічно активних сполук.

Ключові слова: хлороацетиламінобензофенон, 1,2-дигідрохінолін-2-он, метилхінолін-2-он, трифторометоксихинолін-2-он, 6-трифторометил-сульфанілхінолін-2-он

Хіноліни виявляють широкий спектр біологічної активності. На їх основі створені й уведені в клінічну практику багато відомих препаратів седативної, протипухлинної, протигрибкової, антибактеріальної і ін. дії. Винятково висока антибактеріальна активність, широкий спектр дії і відсутність придбаної резистентності до мікроорганізмів у результаті введення атома фтору у молекулу хінолону дозволили створити високоефективні синтетичні антибіотики ряду фторхінолону — норфлоксацин, пефлоксацин, ломефлоксацин, цiproфлоксацин, тосуфлоксацин і ін. [1–3].

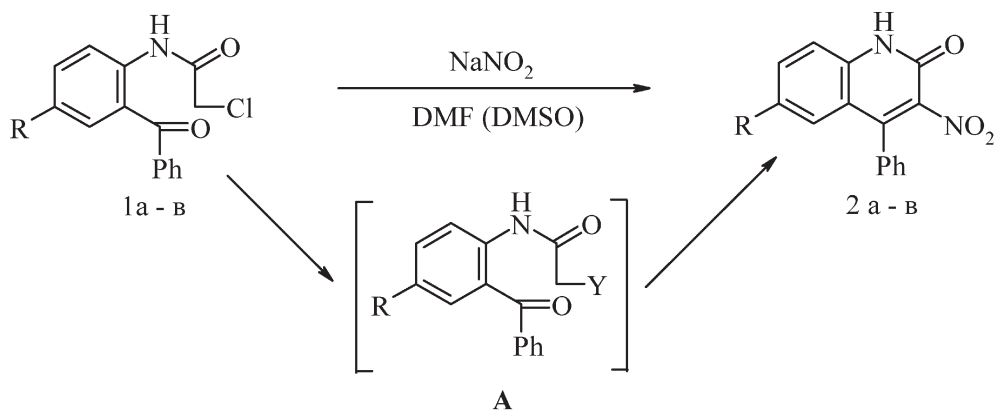
Раніше [4, 5] ми повідомляли про синтез похідних 1,2-дигідрохінолін-2-ону взаємодією ацилованих бензофенонів з деякими ациклическими та аліциклическими амінами та роданідом калію у середовищі ДМСО або ДМФА. Досліджена антибактеріальна активність 6-R-3-нітро(тіоціанато)-4-феніл 1,2-дигідрохінолін-2-онів ($R = Br, Cl, NO_2$) на штамах сапрофітних і умовно-патогенних бактерій [6].

В продовження цієї роботи для подальших біологічних досліджень отримані нові 1,2-дигідрохінолінони-2 (**2 а-в**) з електроноакцепторними і електронодонорними замісниками у положенні 6 молекули хіноліну. Як зручні вихідні для отримання хінолінів використовувались 2-амінобензофенони, котрі самі виявляють широкий спектр біологічної активності [7, 8]. Згідно з [8] були отримані 5-R-2-хлороацетиламінобензофенони (**1 а-в**) з виходами 70–90%.

Реакція циклізації проходить через стадію утворення продуктів нуклеофільного заміщення типу **A**, що дозволяє розглядати це перетворення як модифікацію реакції Фрідлендера.

Наявність електронодонорного метильного замісника у 5 положенні вихідного бензофенону (**1a**) суттєво не вплинула на реакцію гетероциклізації — взаємодія вихідних тривала, як і у випадку сполук з $R = O-CF_3$ (**2б**) і $S-CF_3$ (**2в**), близько 24 годин при кімнатній температурі.

Синтезовані сполуки (**2 а-в**) — безбарвні кристалічні речовини, помірно розчинні у полярних протонних і апротонних розчинниках.



$R = \text{CH}_3$ (**1a**, **2a**), $\text{O}-\text{CF}_3$ (**1b**, **2b**), $\text{S}-\text{CF}_3$ (**1в**, **2в**);

Структура синтезованих сполук підтверджена ІЧ спектроскопією, мас-спектрометрією і даними спектроскопії ^1H ЯМР.

За даними мас-спектрів для сполук (**2 а-в**) пік молекулярних іонів є базовим.

Основні первинні процеси фрагментації цих сполук пов'язані з розпадом замісника у положенні 3 молекули хіноліну.

У ІЧ спектрах синтезованих сполук у інтервалі $1600\text{--}1620\text{ см}^{-1}$ присутні смуги поглинання валентних коливань зв'язків $\text{C}=\text{C}$ і $\text{C}=\text{N}$ ароматичних ядер і групи NO_2 при $1370\text{--}1380\text{ см}^{-1}$ і $1530\text{--}1550\text{ см}^{-1}$, відповідно. Широка смуга в інтервалі $3200\text{--}3550\text{ см}^{-1}$ характеризує валентні коливання асоційованих NH -груп.

Наявність атома сульфуру у заміснику 6 3-нітро-6-трифторометил-сульфаніл-4-феніл-1,2-дигідрохінолін-2-ону (**2в**, $R = \text{S}-\text{CF}_3$) змінює характер спектру ПМР молекули 1,2-дигідрохінолін-2-ону. Сигнал ароматичного протону при атомі C5 хінолінового циклу зміщується у область більш слабкого поля ($\delta = 7.88$ м.ч.) у порівнянні з сигналом такого ж протону у сполуки (**2а**, $R = \text{CH}_3$) і (**2б**, $R = \text{O}-\text{CF}_3$): $\delta = 6.89$ м.ч. і $\delta = 6.96$ відповідно. Поява атома S приводить до зміни електронної густини структури ароматичного кільця, що обумовлює можливість спин-спінової взаємодії між протоном при атомі C5 і протонами при атомах C7 і C8 хінолінового циклу. Це проявляється у спектрі ПМР сполуки (**2в**) у вигляді пари дублетів з константами $J=1.44$ Гц і $J=8.9$ Гц між дублетами. Сигнал протону C5 у сполуки (**2а**) – розширений синглет з інтенсивністю 1H при $\delta = 6.96$ м.ч.

Експериментальна частина

ІЧ спектри синтезованих сполук зареєстровані на приладі Specord M-80 в таблєтках KBr. Мас-спектри записані на мас-спектрометрі MX-1321 з використанням системи прямого введення зразка з енергією іонізуючого випромінювання 70 еВ. Спектри ^1H ЯМР зареєстровані на приладі Varian-VXR-300 (300 МГц) в розчинах DMSO-d_6 з ТМС як внутрішній стандарт. Контроль за перебігом реакцій та індивідуальністю синтезованих сполук здійснювали методом тонкошарової хроматографії на пластинках Silufol UV-254 (елюент етилацетат – гексан, 1:3).

2-Хлороацетиламінобензофенони (**1 а-в**) синтезовані за методикою [5].

3-Нітро-6-метил-4-феніл-1,2-дигідрохінолін-2-он (2а), 3-нітро-6-трифторо-метокси-4-феніл-1,2-дигідрохінолін-2-он (2б), 3-нітро-6-трифторо-метилсульф-аніл-4-феніл-1,2-дигідрохінолін-2-он (2в). Загальна методика.

До розчину відповідного 2-хлороацетиламінобензофенону (**1 а-в**) (0.01 моль) в 50 см³ ДМСО (ДМФА) додавали (0.02 моль) натрій нітриту, (0.02 моль) сечовини, (0.02 моль) пірокатехіну і перемішували суміш до повного розчинення компонентів. Реакційну суміш залишали на 24 г при кімнатній температурі, потім випарювали розчинник під зниженим тиском або реакційну суміш виливали у 600 см³ води. Утворений твердий залишок фільтрували, промивали водою, сушили на повітрі і кристалізували з етилового (ізопропілового) спирту.

2а. Вихід 28 %; М.В. 280; C₁₆H₁₂N₂O₃; T_{пл.} = 318 – 320 °С (етанол).

Мас-спектр, m/z: (M⁺) 280. Спектр ЯМР ¹H, δ, м.ч.: 12.59 с (1H, NH), 7.35–7.57 м, (4H, аром.), 7.32–7.47 м (3H, аром.), 6.89 розш. с (1H, аром.), 2.26 с (3H, CH₃).

ІЧ спектр, ν, см⁻¹: 1370, 1550, 1610, 1655, 2960, 3200–3500.

2б. Вихід 28 %, М.В. 350; C₁₆H₉N₂O₄F₃; T_{пл.} = 255–257 °С, (етанол).

Мас-спектр, m/z: (M⁺) 350. Спектр ЯМР ¹H, δ, м.ч.: 13.05 с (1H, NH), 7.58–7.60 м (5H, аром.), 7.38 м (2H, аром.), 6.96 розш. с (1H, аром.).

ІЧ спектр, ν, см⁻¹: 1380, 1530, 1610, 1655, 3200–3550.

2в. Вихід 29 %, М.В. 366; C₁₆H₉N₂O₄SF₃; T_{пл.} = 246 – 248 °С, (ізопропанол).

Мас-спектр, m/z: (M⁺) 366. Спектр ЯМР ¹H, δ, м.ч.: 13.15 с (1H, NH), 7.88 дд (1H, аром.), 7.59–7.61 м (4H, аром.), 7.39 м (3H, аром.), J=1,04 Гц, J=8,9 Гц. ІЧ спектр, ν, см⁻¹: 1375, 1530, 1610, 1655, 3200–3550.

Література

1. *Synthesis of 5-Fluoro Analogues of Norfloxacin and Ciprofloxacin* / D. B. Moran, C. B. Ziegler, T. S. Dunne, N. A. Kuck, Y. Lin // J. Med. Chem. – 1989. – Vol. 32, N 6. – P. 1313–1318.
2. 8-Methyl-7-substituted-1,6-naphthyridine-3-carboxylic Acids as New 6-Desfluoroquinolone Antibacterials / S. Sabatini, V. Cecchetti, O. Tabarrini, A. Fravolini // J. Heterocycl. Chem. – 1999. – Vol. 36, N 4. – P. 953–957.
3. *Вереитинова В. П., Тарасенко О. А., Грищенко Л. Н.* Фторхинолоны // Провизор. – 2002. – № 19. – С. 36–40.
4. Синтез 2,3,4,6-тетразамещенных хинолинов на основе 5-R-2-хлорацетиламино-бензофенонов / Э. И. Иванов, Л. В. Гришук, Р. Ю. Иванова, А. В. Мазепа // Журн. орг. хим. – 1999. – Т. 35, № 12. – С. 1877–1881.
5. *Про синтез 3-заміснених 1,2-дигідрохінолінів* / Л. В. Гришук, С. А. Андронаті, Е. І. Іванов, В. Є. Кузьмін, Г. М. Турянська // Вісник Одеського національного університету. – 2003. – Т. 8, № 7. – С. 109–117.
6. *Синтез і антибактеріальна активність нових похідних 1,2-дигідрохінолін-2-ону* / Л. В. Гришук, Е. І. Іванов, Г. М. Турянська, Н. О. Єлинська, І. В. Фабіянська // Журн. орган. і фарм. хімії. – 2007. – (направлена до друку).
7. *Данилин В. В.* Синтез, строение и некоторые свойства производных 1,5-бенздиазоцин-2-она: Дис... канд. Хим. наук: 02.00.03. – Одесса, 1982. – 125 с.
8. *Quinazolines and 1,4-Benzodiazepines. V. o-Aminobenzophenones* / L. H. Sternbach, R. Fryer Ian, W. Metlesics, Sach G. Stempel A. // J. Org. Chem. – 1962. – Vol. 27, N 11. – P. 3781–3788.

Л. В. Гришук^{1,2}, **Э. И. Иванов**, А. М. Турянская²

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

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

СИНТЕЗ НОВЫХ 6-*R*-1,2-ДИГИДРОХИНОЛИН-2-ОНОВ

Резюме

Реакция гетероциклизации 2-хлорацетиламинобензофенонов, как с электроноакцепторными так и электронодонорными заместителями в 5 положении, с нитритом натрия в среде ДМФА либо ДМСО приводит к новым 6-замещенным 1,2-дигидрохинолин-2-онам, потенциальным биологически активным соединениям.

Ключевые слова: хлорацетиламинобензофенон, 1,2-дигидрохинолин-2-он, метилхинолин-2-он, трифторметоксихинолин-2-он, 6-трифторметил-сульфанилхинолин-2-он

L. V. Grishchuk^{1,2}, **E. I. Ivanov**, A. M. Turyanskaya²

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

²I. I. Mechnikov Odessa National University,
Department of the pharmaceutical chemistry,
2, str. Dvoryanskaya, Odessa, 65026, Ukraine.

SYNTHESIS OF THE NEW 6-*R*-1,2-DIHYDROQUINOLINE-2-ONE

Summary

Heterocyclization reaction of 2-chloroacetylaminobenzophenones, either with electron-donating, or electron-withdrawn substituents in the 5 position, with sodium nitrite in DMF or DMSO medium brings to new 6-substituted 1,2-dihydroquinoline-2-ones, the potential biologically active compounds.

Keywords: chloroacetylaminobenzophenone, 1,2-dihydroquinoline-2-one, methylquinoline-2-one, trifluoromethoxyquinoline-2-one, trifluoromethyl-sulfanylquinoline-2-one

УДК 541.138

А. Д. Андреянов, И. А. Кузнецова

Одесская национальная академия пищевых технологий,
кафедра неорганической и общей химии,
ул. Канатная, 112, 65039, Одесса-39, Украина,
e-mail: ralax@te.net.ua

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

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

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

Цель работы — установление связи термодинамических факторов (энтропии образования никеля, хрома и марганца, энтальпии образования NiO, Cr₂O₃ и MnO и их энергии Гиббса), с электрокаталитической активностью тройных дисперсных сплавов никель-хром-неодим в процессе электровосстановления кислорода.

Сплавы Ni-Cr-Mn были получены по методике [1]. Никель и хром, также как никель и марганец образуют твердые растворы, но при этом Ni имеет гранецентрированную кубическую (ГЦК) кристаллическую решетку, марганец — кубическую (куб), а хром — объемноцентрированную кубическую (ОЦК) [2]. Вследствие этого марганец 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 марганца воздействие третьего компонента в сплаве на его каталитическую активность. Содержание марганца в сплавах варьировали от 5 до 80 масс. %.

Сплавы никель-хром-марганец, используемые в качестве катализаторов электровосстановления кислорода, были исследованы методом суспензионного кислородного полуэлемента [3]. Это позволило выявить влияние содержания марганца 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 — 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 0,03В. По величине плотности тока, переносимого суспензией, образованной дисперсным сплавом и раствором гидроксида калия, оценивали электро-

каталитическую активность этих сплавов. Сплав с содержанием марганца, с его массовой долей равной 10 %, имеет наибольшую электрокаталитическую активность (табл. 1).

Таблица 1

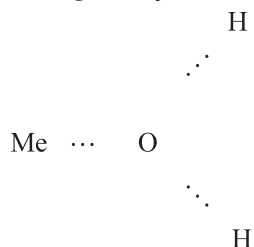
Зависимость электрокаталитической активности сплавов никель-хром-марганец от содержания марганца

№ сплава	1	2	3	4	5	6
Содержание марганца в сплаве, масс. %	5	10	20	40	60	80
Активность на 1 г сплава, $A \cdot 10^6$	180	280	250	230	190	160

Согласно термодинамическим принципам подбора катализатора он должен химически взаимодействовать хотя бы с одним из компонентов реакции [4]. Процесс катализа реакции: $H_2 + 1/2 O_2 \rightarrow H_2O$ 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, Me 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 марганца, следует отметить, что марганец отличается и от никеля и от хрома практически по всем приведенным физическим характеристикам. [5,6] (табл. 2).

Таблица 2

Некоторые физические характеристики компонентов сплава Ni-Cr-Mn

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
Mn	КУБ	0,889	0,130	7,434	1,5	239,1	3,83

Поэтому введение его в тройной сплав создает дефектность кристаллической структуры никеля, увеличивает адсорбционную способность поверхности сплавов, что способствует их каталитической активности. Это также должно отразиться на термодинамических свойствах сплава. Среди металлов, входящих в состав сплава, марганец имеет наибольшую стандартную энтропию образования [6]: $S^\circ_f(\text{Ni}) = 29,86 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$, $S^\circ_f(\text{Cr}) = 23,76 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$, $S^\circ_f(\text{Mn}) = 31,76 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$. Из-за этого при добавлении марганца в сплав увеличивается энтропия тройной системы. Вследствие чего тройная система становится более реакционноспособной, что подтверждается значениями ΔS° , ΔH° и ΔG° химических реакций (1) и (2):

(1) $\text{Ni} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{NiO}$, $\Delta S^\circ_{\text{x.p.}} = -94,305 \text{ Дж/К}$, $\Delta H^\circ_{\text{x.p.}} = -239,7 \text{ кДж/моль}$; $\Delta G^\circ = -211,597 \text{ кДж/моль}$;

(1) $2\text{Cr} + 3/2\text{O}_2 \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3$, $\Delta S^\circ_{\text{x.p.}} = -273,965 \text{ Дж/К}$, $\Delta H^\circ_{\text{x.p.}} = -1141,0 \text{ кДж/моль}$; $\Delta G^\circ_{\text{x.p.}} = -1059,36 \text{ кДж/моль}$;

(1) $\text{Mn} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{MnO}$, $\Delta S^\circ_{\text{x.p.}} = -74,025 \text{ Дж/К}$, $\Delta H^\circ_{\text{x.p.}} = -384,93 \text{ кДж/моль}$; $\Delta G^\circ_{\text{x.p.}} = -362,871 \text{ кДж/моль}$

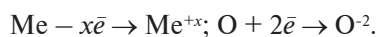
(2) $\text{NiO}_{(\text{к})} + 2\text{H}_{(\text{г})} \rightarrow \text{Ni}_{(\text{к})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$; $\Delta S^\circ_{\text{x.p.}} = -167,45 \text{ Дж/К}$, $\Delta H^\circ_{\text{x.p.}} = -481,94 \text{ кДж/моль}$; $\Delta G^\circ_{\text{x.p.}} = -432,04 \text{ кДж/моль}$;

(2) $\text{Cr}_2\text{O}_{3(\text{к})} + 4\text{H}_{(\text{г})} \rightarrow 2\text{Cr}_{(\text{к})} + 3\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$; $\Delta S^\circ_{\text{x.p.}} = -511,30 \text{ Дж/К}$, $\Delta H^\circ_{\text{x.p.}} = -1023,92 \text{ кДж/моль}$; $\Delta G^\circ_{\text{x.p.}} = -871,55 \text{ кДж/моль}$;

(2) $\text{MnO}_{(\text{к})} + 2\text{H}_{(\text{г})} \rightarrow \text{Mn}_{(\text{к})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$; $\Delta S^\circ_{\text{x.p.}} = -187,73 \text{ Дж/К}$, $\Delta H^\circ_{\text{x.p.}} = -336,71 \text{ кДж/моль}$; $\Delta G^\circ_{\text{x.p.}} = -280,77 \text{ кДж/моль}$.

По изменению энтропии в реакции (1) и (2) для марганца, никеля и хрома можно сделать вывод, что энтропийный фактор способствует реакциям с участием Mn (наблюдается наименьшая убыль энтропии в случае марганца). Энтальпийный фактор в реакциях (1) благоприятствует образованию оксида хрома в гораздо большей степени, чем оксидов никеля и марганца. Значения энергии Гиббса в реакциях (1) показывают, что энтальпийный фактор вносит больший вклад в пользу образования оксида хрома и марганца (наименьшее значение энергии Гиббса в реакциях (1) в случае Cr_2O_3 и MnO). Но в реакциях (2) энтальпийный и энтропийный факторы благоприятствуют образованию Cr, энтропийный фактор способствует образованию Ni, что также подтверждается значениями энергии Гиббса в этих реакциях (наименьшее значение ΔG° реакции образования Cr и Ni). Вследствие этого должен наблюдаться максимум активности тройного сплава при изменении концентрации марганца, что согласуется с экспериментальными данными.

Наличие максимума электрокаталитической активности сплавов при изменении содержания марганца обусловлено не только энтальпийным и энтропийным факторами, но и электронным фактором. В реакции (1) металл предоставляет электроны кислороду при образовании оксида:



Из атомов Ni, Cr и Mn, являющихся компонентами тройного дисперсного сплава, в этом процессе наиболее активно принимают участие атомы хрома

и марганца: они имеют меньшее значение энергии ионизации, чем никель (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 Mn (см. таблицу 2). Поэтому дальнейшее повышение содержания марганца в сплаве тормозит протекание реакции (2) и снижает электрокаталитическую активность сплава.

Таким образом, учитывая, что концентрация хрома в сплаве была неизменной, с увеличением содержания марганца в нём термодинамические факторы способствуют ускорению реакции (1) и замедлению реакции (2), что отражено в соответствующих значениях ΔG реакции (1) и (2). В этом же направлении сказывается воздействие электронного фактора: при отдаче электронов металлами, то есть при образовании поверхностных оксидов, это происходит эффективнее в случае Mn (подтверждение значениями энергии ионизации), а при приёме электронов, то есть при восстановлении соответствующих оксидов, этот процесс осуществляется эффективнее в случае Ni (подтверждение значениями электроотрицательности).

В результате этого максимальное значение электрокаталитической активности тройного сплава Ni-Cr-Mn достигается при небольшой концентрации неодима, равной 10 масс. %.

Литература

1. А.с. СССР № 1769655 МКИ Н 01 4/90 Катализатор кислородного электрода топливного элемента / Софронков А. Н., Первый Э. Н., Андреянов А. Д. Заявл. 05.07.90. Оpubл. 15.06.92.
2. Барабаш О. М., Коваль Ю. Н. Структура и свойства металлов и сплавов. Справочник. — К: Наукова думка, 1986. — 598 с.
3. Легенченко И. А., Первый Э. Н., Семизорова Н. Ф. Исследование ионизации водорода методом суспензионного полуэлемента // Электрохимия. — 1975. — 11, вып. 6. — С. 929–933.
4. Сокольский Д. В., Друзь В. А. Введение в теорию гетерогенного катализа. — М.: Высшая школа, 1981. — 215 с.
5. Физические величины: Справочник / А. П. Бабичев, Н. А. Бабушкина, А. М. Братковский и др.; Под ред. И. С. Григорьева, Е. З. Мейлихова. — М.: Энергоатомиздат, 1991. — 1232 с.
6. Краткий справочник по химии / И. Т. Гороновский, Ю. П. Назаренко, Е. Ф. Некряч — К.: Наукова Думка, 1987. — 829 с.

О. Д. Андріянов, І. О. Кузнєцова

Одеська національна академія харчових технологій,
кафедра неорганічної та загальної хімії
вул. Канатна, 112, г. Одеса, 65039, Україна,
e-mail: ralax@te.net.ua

**ТЕРМОДИНАМІЧНІ ЧИННИКИ ТА ЕЛЕКТРОКАТАЛІТИЧНА АКТИВНІСТЬ
ПОТРІЙНИХ ДИСПЕРСНИХ СПЛАВІВ Ni-Cr-Mn**

Резюме

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

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

A. D. Andreyanov, I. A. Kuznyetsova

Odessa National Academy of Food Technologies,
Faculty of Inorganic and General Chemistry.
Kanatna St., 112, Odessa, 65039 Ukraine
e-mail: ralax@te.net.ua

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

Summary

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

Keywords: alloys Ni-Cr-Mn, the electrocatalytic activity, enthalpy factor, entropy factor, Gibbs energy, electronic factor.

УДК 547.979.733

Ю. В. Ишков, С. В. Водзинский, А. М. Кириченко, В. Н. Ганевич

Одесский национальный университет им. И. И. Мечникова,
Проблемная научно-исследовательская лаборатория лекарственных
препаратов (ПНИЛ-5),
Украина, Одесса, 65026, ул. Дворянская, 2,
e-mail: jvi@eurocom.od.ua

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА МЕЗО-ФОРМИЛПОРФИРИНОВ

Взаимодействием пиррола со смесью метилаля и 3,5-ди-третбутилбензальдегида или хинолин-6-карбальдегида с последующим хроматографическим разделением получены 5-метил-10,15,20-три(3,5-дитретбутилфенил)порфирин и 5-метил-10,15,20-три(6-хинолинил)порфирин. Мезо-метилпорфирины окислены диоксидом селена в диоксане до соответствующих мезо-формилпорфиринов. Обработкой 5-формил-10,15,20-три(6-хинолинил)порфирина метиловым эфиром *пара*-толуолсульфокислоты впервые получен водорастворимый порфирин с альдегидной группой.

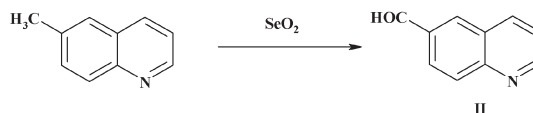
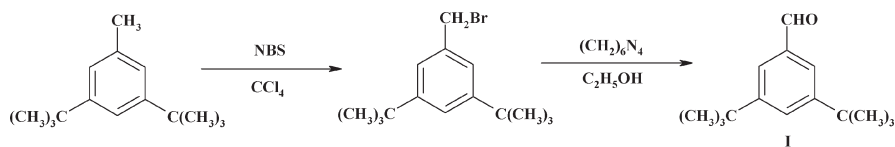
Ключевые слова: порфирин, альдегид, хинолин, двуокись селена.

Среди множества функциональных производных порфиринов, альдегиды занимают особое место. Они имеют промежуточную степень окисления и могут служить прекрасным исходным материалом для получения функциональных групп как с более низкой, так и более высокой степенью окисления. Формильная группа в молекуле порфирина обладает в основном теми же свойствами, что и в обычных ароматических альдегидах, однако, может проявлять и специфические свойства, приводя к соединениям с необычной структурой и интересными физико-химическими характеристиками [1, 2]. Реакции конденсации с участием формильной группы позволяют также получать как димерные и олигомерные порфирины [3, 4], так и гибридные молекулы, в которых порфириновый макроцикл связан с различными субстратами [5].

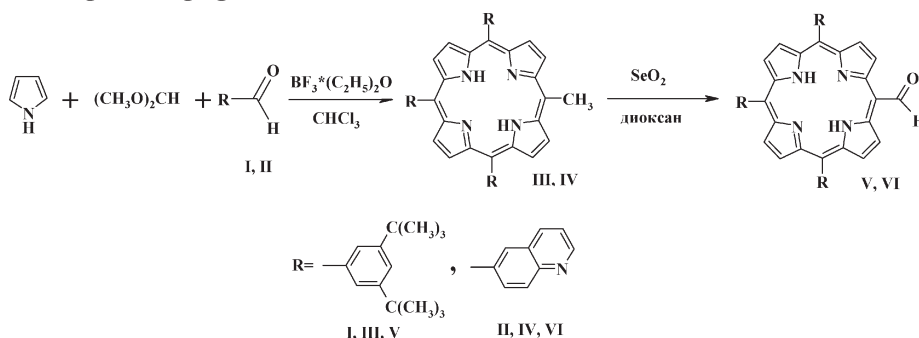
Необходимо отметить, что синтез мезо-формил- β -незамещенных порфиринов является многостадийным и трудоемким процессом [6] в отличие от β -формильных производных арилпорфиринов, метод получения которых достаточно хорошо разработан [7]. К тому же, в настоящее время в литературе отсутствуют сообщения о формильных производных порфиринов с гетерильными заместителями, интерес к которым обусловлен их потенциальной водорастворимостью.

В данной статье мы сообщаем о синтезе двух производных мезо-формилпорфиринов с липофильными 3,5-дитретбутилфенильными или гидрофильными 6-хинолинильными мезо-заместителями.

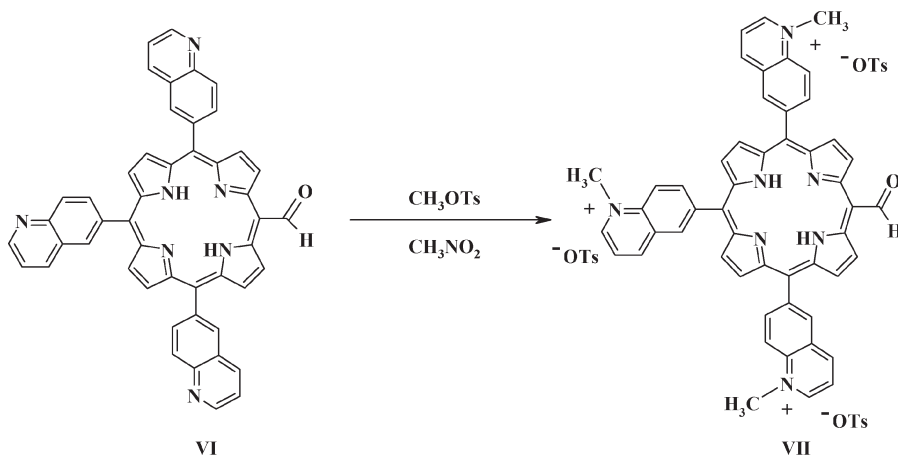
Необходимые для получения этих порфиринов 3,5-дитретбутилбензальдегид (I) [8] и хинолин-6-карбальдегид (II) [9] мы синтезировали по методикам, описанным в литературе исходя, соответственно, из 3,5-дитретбутилтолуола и 6-метилхинолина.



Конденсацией пиррола со смесью метилаля и, соответственно, 3,5-дитретбутилбензальдегида (I) или хинолин-6-карбальдегида (II) в условиях равновесной реакции синтеза порфиринов по Линдсею [9] были получены *мезо*-метилпорфирины с 3,5-дитретбутилфенильными (III) и 6-хинолинильными (IV) *мезо*-заместителями. Окисление метилпорфиринов (III) и (IV) в порфиринальдегиды (V) и (VI) проводили при помощи диоксида селена в кипящем диоксане. Выделение порфиринов (III-VI) из реакционной смеси осуществляли при помощи колоночной хроматографии на силикагеле.



Перевод порфирина (VI) в водорастворимую форму (VII) осуществляли кипячением с метиловым эфиром пара-толуолсульфокислоты в нитрометане.



Индивидуальность полученных порфиринов подтверждали с помощью ТСХ, а состав и строение — современными физико-химическими методами анализа. Так, электронные спектры соединений (III–VII) весьма характерны для порфириновых структур и представлены высокоинтенсивной полосой *Soret* в ближней ультрафиолетовой области и 4-мя полосами убывающей интенсивности в видимой области спектра. Вследствие межмолекулярного взаимодействия заряженных молекул в водном растворе мезо-формилпорфирина (VII) в его электронном спектре все полосы поглощения были уширенными. В ПМР-спектрах метилпорфиринов (III, IV) мы наблюдали сигналы метильных протонов при 4.640 и 4.695 м. д., в спектрах формилпорфиринов (V, VI) — сигналы альдегидных протонов при 11.095 и 12.522 м. д., соответственно, а также характерные для порфиринов сигналы центральных NH-протонов в очень сильных полях (–2.521) — (–1.957) м. д. Значения расчетных молекулярных масс всех порфиринов подтверждали масс-спектрометрическим методом (FAB).

Таким образом, нами впервые получены мезо-формильные производные порфиринов как с липофильными, так и гидрофильными мезо-заместителями — ценные исходные соединения для получения более сложных порфириновых структур.

Экспериментальная часть

Спектры ПМР записаны на спектрометре DPX-300 фирмы «Bruker» с рабочей частотой 300,13 МГц, внутренний стандарт — ТМС, растворитель CDCl_3 . Масс-спектры FAB записаны на приборе VC 7070 EQ. Десорбция ионов осуществлялась пучком атомов ксенона с энергией 8 кВ из матрицы, представляющей собой раствор исследуемого соединения в 3-нитробензиловом спирте. Точные массы молекулярных ионов определялись при разрешающей силе масс-спектрометра 10000. Электронные спектры поглощения сняты на спектрофотометре Spescord 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.

3,5-ди-третбутилбензальдегид (I). Смесь, состоящую из 22.8 г (0.112 моль) 3,5-дитретбутилтолуола, 30 г (0.185 моль) N-бромсукцинимиды, 0.055 г (3.35 ммоль) азиидиобутиронитрила и 60 мл четыреххлористого углерода, кипятили с обратным холодильником в течение 4-х ч. Затем охлаждали, фильтровали, четыреххлористый углерод отгоняли на роторном испарителе. К остатку добавляли 30 мл воды, 30 мл этанола и 49 г (0.35 моль) гексаметилентетрамина (уротропина). Раствор кипятили 4 ч, добавляли 20 мл концентрированной соляной кислоты, кипятили еще 30 мин. Реакционную массу разбавляли 100 л воды, органический слой отделяли, добавляли к нему 40 мл бензола и кипятили с насадкой Дина-Старка. Затем бензольный раствор фильтровали через колонку с окисью алюминия (5×2 см) и растворитель удаляли в вакууме. Остаток кристаллизовали из гептана. Выход 15.4 г (63%). Т. пл. 84–85°C. Лит. Т. пл. 85°C [8].

Хинолин-6-карбальдегид (II). Смесь 6 г (0.042 моль) 6-метилхинолина и 5.1 г (0.046 г) свежеевозогнанного диоксида селена нагревали до 150°C в маленькой колбе Вюрца на пламени горелки (термометр погружен в реакционную смесь). С началом бурной экзотермической реакции температура быстро повышалась до 220°C, а затем падала. Для завершения реакции и отгонки непрореагировавшего 6-метилхинолина и воды колбу нагревали до 250°C, затем охлаждали, продукт экстрагировали водой, экстракт фильтровали горячим и оставляли для кристал-

лизации на ночь в холодильнике. Выпавший сырой альдегид отфильтровывали, растворяли в бензоле и кипятили с насадкой Дина-Старка для отделения воды. Затем бензольный раствор отфильтровывали, упаривали на ротаторном испарителе, а остаток кристаллизовали из гептана. Выход 3.9 г (59%). Т. пл. 75°C. Лит. Т. пл. 75°C [9].

5-Метил-10,15,20-три(3,5-дитретбутилфенил)порфирин (III). Через смесь 1.64 г ($7.5 \cdot 10^{-3}$ моль) 3,5-дитретбутилбензальдегида, 0.69 мл ($1 \cdot 10^{-2}$ моль) пиррола и 0.22 мл ($2.5 \cdot 10^{-3}$ моль) метилаля в 1 л хлороформа пропускали струю сухого азота (10–15 мин), затем прибавляли 0.77 мл трифторуксусной кислоты и перемешивали 2.5 ч при комнатной температуре в атмосфере азота. По истечении этого времени прибавляли 1.84 г ($7.5 \cdot 10^{-3}$ моль) *пара*-хлоранила и отгоняли хлороформ до минимального объема. Остаток пропускали через слой окиси алюминия (7 см), промывали хлороформом, полученный хлороформный раствор упаривали досуха на ротаторном испарителе, растворяли в минимальном объеме четыреххлористого углерода и вносили в колонку с силикагелем (35×2.5 см). Элюент — бензол-гексан, 1:3. Первым из колонки вымывали *мезо*-тетра(3,5-дитретбутил-фенил)порфирин. Выход 0.375 г (18.8%). Порфирин (III) вымывали вслед за тетра(3,5-дитретбутилфенил)порфирином, элюат упаривали, а остаток кристаллизовали из смеси хлороформ-этанол, 1:3. Выход 0.236 г (10.6%). ПМР спектр (δ , м. д.): 9.501 д, 9.236 д, 9.081 м (8Н, β -пиррольн.); 8.291 д, 8.223 д (6Н, *о*-фенил); 7.966 с, 7.924 с (3Н, *п*-фенил); 4.640 с (3Н, CH_3); 1.627 м, (54Н, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$); -2.355 уш. с. (2Н, NH). Электронный спектр, $\lambda_{\text{макс}}$ (lg ϵ): 420 (5.62), 515 (4.22), 550 (3.76), 591 (3.62), 647 (3.54). Масс-спектр, m/z: (M+1) 890.331.

5-Метил-10,15,20-три(6-хинолинил)порфирин (IV). Через смесь 1.18 г ($7.5 \cdot 10^{-3}$ моль) хинолин-6-карбальдегида, 0.69 мл ($1 \cdot 10^{-2}$ моль) пиррола и 0.22 мл ($2.5 \cdot 10^{-3}$ моль) метилаля в 1 л хлороформа пропускали струю сухого азота (10–15 мин), затем прибавляли 1.0 мл трифторуксусной кислоты и перемешивали 2.5 ч при комнатной температуре в атмосфере азота. По истечении этого времени прибавляли 1.84 г ($7.5 \cdot 10^{-3}$ моль) *пара*-хлоранила и отгоняли хлороформ до минимального объема. Остаток пропускали через слой окиси алюминия (7 см), промывали хлороформом, полученный хлороформный раствор упаривали до объема 35–40 мл и вносили в колонку с силикагелем (40×2 см). Элюент-хлороформ-ацетон-пропан-2-ол, 20:4:1. Однородную зону порфирина (IV) вымывали из колонки после незначительных количеств смеси изомерных *мезо*-диметилди-хинолинилпорфиринов, элюат упаривали, а остаток кристаллизовали из смеси хлороформ-метанол, 1:5. Выход 0.097 г (5.5%). ПМР спектр (δ , м. д.): 9.540 д, 8.893 д, 8.781 с (8Н, β -пиррольн.); 9.184 уш. с. (3Н, 2-хинолинил.); 8.633 м (6Н, 4,8-хинолинил.); 8.484–8.408 м (6Н, 4,5-хинолинил.); 7.644 м (3Н, 3-хинолинил.); 4.695 с (3Н, CH_3); -2.521 уш. с. (2Н, NH). Электронный спектр, $\lambda_{\text{макс}}$ (lg ϵ): 418 (5.75), 524 (4.65), 557 (4.03), 601 (3.85), 661 (3.75). Масс-спектр, m/z: (M+1) 706.863.

5-Формил-10,15,20-три(3,5-дитретбутилфенил)порфирин (V). Смесь 0.108 г ($1.21 \cdot 10^{-4}$ моль) 5-метил-10,15,20-три(3,5-дитретбутилфенил)порфирина (III) и 0.20 г ($1.55 \cdot 10^{-3}$ моль) селенистой кислоты кипятили в 5 мл диоксана в течение 10 ч. Затем смесь выливали в воду, образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали водой, сушили, растворяли в четыреххлористом углероде и загружали в колонку, заполненную силикагелем (25×1 см). Элюент—бензол-гексан, 1:2. Первым из колонки вымывали исходный *мезо*-метилпорфирин (III), выход 0.018 г (16.7%). Вторым выходил альдегид (V). Растворитель упаривали и крис-

таллизовали из смеси CHCl_3 -MeOH, 1:5. Выход 0.035 г (38.3% в расчете на израсходованный мезо-метилпорфирин(III)). ПМР спектр (δ , м. д.): 11.095 с (1H, CHO); 9.511 д, 9.244 д, 9.087 м (8H, β -пиррольн.); 8.294 д, 8.226 д (6H, *o*-фенил); 7.977 с, 7.931 с (3H, *n*-фенил); 1.632 м, (54H, C(CH₃)); -2.288 уш. с. (2H, NH). Электронный спектр, $\lambda_{\text{макс}}$ (lg ϵ): 424 (5.41), 517 (4.02), 552 (4.08), 594 (3.58), 650 (3.62). Масс-спектр, m/z: (M+1) 904.322.

5-Формил-10,15,20-три(6-хинолинил)порфирин (VI). Смесь 0.090 г ($1.27 \cdot 10^{-4}$ моль) 5-метил-10,15,20-три(6-хинолинил)порфирина (IV) и 0.247 г ($1.91 \cdot 10^{-3}$ моль) селенистой кислоты кипятили в 12 мл диоксана в течение 20 ч. Смесь выливали в воду, образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали водой, сушили, растворяли в хлороформе и загружали в колонку, заполненную силикагелем (30×1 см). Элюент – хлороформ-ацетон-пропан-2-ол, 20:4:1. Первым из колонки вымывали мезо-метилпорфирин (V), выход 0.026 г (28.9%). Альдегид (VI) выходил из колонки вторым, после удаления растворителя его кристаллизовали из смеси CHCl_3 -MeOH, 1:5. Выход 0.028 г (42.9%). ПМР спектр (δ , м. д.): 12.522 с (1H, CHO); 10.047 д, 8.987 д, 8.741 д, 8.078 д (8H, β -пиррольн.); 9.239 м (3H, 2-хинолинил.); 8.633 м (6H, 4,8-хинолинил.); 8.526 м (6H, 4,5-хинолинил.); 7.674 м (3H, 3-хинолинил.); -1.957 уш. с (2H, NH). Электронный спектр, $\lambda_{\text{макс}}$ (lg ϵ): 422 (5.44), 532 (4.21), 570 (4.29), 626 (3.87), 665 (3.92). Масс-спектр, m/z: (M+1) 720.814.

5-Формил-10,15,20-трис(Н-метил-6-хинолинил)порфирин тритози-лат (VII). К суспензии 0.025 г ($3.47 \cdot 10^{-5}$ моль) формилпорфирина (VI) в 5 мл свежеперегнанного нитрометана добавляли 0.058 г ($3.12 \cdot 10^{-4}$ моль) метилового эфира паратолуолсульфокислоты и смесь кипятили на масляной бане в течение 2 ч в токе аргона. Затем реакционную массу охлаждали, добавляли 25 мл сухого толуола и отгоняли из смеси нитрометан. После охлаждения выпавший осадок отфильтровывали и промывали 5 мл сухого ацетона. Выход 0.039 г (88.3%). Электронный спектр, $\lambda_{\text{макс}}$ (lg ϵ): 426 (5.14), 525 (4.09), 560 (3.82), 602 (3.68), 655 (3.72). Масс-спектр, m/z: (M+1) 1279.512.

Литература

1. *Unexpected routes to naphthoporphyrin derivatives* / H. J. Callot, E. Schaeffer, R. Cromer, F. Metz // *Tetrahedron*. – 1990. – V.46, № 15. – P. 5253–5262.
2. *Porphyrins in 1,3-dipolar cycloaddition reactions. Synthesis of new porphyrin–chlorin and porphyrin-tetraazachlorin dyads* / A. M. G. Silva, P. S. S. Lacerda, A. C. Tome, M. G. P. M. S. Neves, A. M. S. Silva, J. A. S. Cavaleiro, E. A. Makarova, E. A. Lukyanets // *J. Org. Chem.* – 2006. – Vol. 71, N 22. – P. 8352–8356.
3. Ишков Ю. В., Жилина З. И., Шульга А. М. Порфирины и их производные. XIV. Димеризация изомерных формилфенилпорфиринов под действием низковалентного титана // *ЖОрХ*. – 1991. – Т. 27, № 5. – С. 1087–1092.
4. Пентамерные порфирины и их комплексы с медью / З. И. Жилина, Ю. В. Ишков, Ж. В. Грушевая, С. А. Андронати // *Доклады АН СССР*. – 1989. – Т. 308, № 2. – С. 376–380.
5. *Порфирины и их производные. XXIII. Взаимодействие формилпорфиринов со слабыми СН-кислотами* / Ю. В. Ишков, З. И. Жилина, Л. П. Бардай, С. В. Водзинский // *ЖОрХ*. – 2004. – Т. 40, № 3. – С. 461–464.
6. Balakumar A., Muthukumaran K., Lindsey J. S. A new route to meso-formyl porphyrins // *J. Org. Chem.* – 2004. – Vol. 69, N15. – P. 5112–5115.
7. Пономарев Г. В., Маравин Г. Б. Синтез и свойства 2-замещенных производных 5,10,15,20-тетрафенилпорфирина // *ХГС*. – 1982. – № 1. – С. 59–64.

8. Newman M. S., Lee J. F. The synthesis of aryl acetylenes. 3,5-di-tert.butylphenylacetylene // J. Org. Chem. — 1972. — Vol. 37, N 26. — P. 4468–4469.
9. Родионов В. М., Беркенгейм М. А. Синтез Вz-хинолинальдегидов // ЖОрХ. — 1944. — Т. 14, № 5. — С. 330–336.

Ю. В. Ишков, С. В. Водзинский, Г. М. Кириченко, В. М. Ганевич

Одесский национальный университет им. И. И. Мечникова,
Проблемна науково-дослідна лабораторія лікарських препаратів (ПНДЛ-5),
Україна, Одеса, 65026, вул. Дворянська, 2,
e-mail: jvi@eurocom.od.ua

СИНТЕЗ ТА ВЛАСТИВОСТІ МЕЗО-ФОРМІЛПОРФІРИНІВ

Взаємодією пірола з сумішшю метилаля та 3,5-дитретбутилбензальдегіда або хінолін-6-карбальдегіда з наступним хроматографічним поділом отримані 5-метил-10,15,20-три(3,5-дитретбутилфеніл)порфірин та 5-метил-10,15,20-три(6-хінолініл)порфірин. Мезо-метилпорфірини були окислені діоксидом селена до відповідних мезо-формілпорфіринов. Обробкою 5-форміл-10,15,20-три(6-хінолініл)порфірина метиловим ефіром *пара*-толуолсульфокислоти був вперше отриманий водорозчинний порфірин з альдегідною групою.

Ключові слова: порфірин, альдегід, хінолін, діоксид селена.

Yu. V. Ishkov, S. V. Vodzinskii, A. M. Kirichenko, V. N. Ganovich

I. I. Mechnikov Odessa National University, Rezearch Laboratory of Drug Design (PNIL-5),
Ukraine, Odessa, 65026, Dvorjanskaja Str., 2,
e-mail: jvi@eurocom.od.ua

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF MESO-FORMYLPORPHYRINS

The interaction of pyrrole with mixture dimethoxymethan and 3,5-di-tert.-butylbenzaldehyde or quinolin-6-carbaldehyde with consequent chromatographic purification 5-methyl-10,15,20-tri(3,5-di-tert.-butylphenyl)porphyrine and 5-methyl-10,15,20-tri(6-quinolinyl)porphyrine. *meso*-Methylporphyrins were oxydized by selen dioxide to corresponding formylporphyrins. The first watersoluble formylporphyrin were obtained by treatment of 5-formyl-10,15,20-tri(6-quinolinyl)porphyrine with methyl *para*-toluenesulfonate.

Keywords: porphyrin, aldehyde, quinoline, selen dioxide.

УДК 541.49 + 546.289

Т. А. Сывак*, Е. Э. Марцинко*, С. Э. Самбурский, И. И. Сейфуллина****Одесский национальный университет, кафедра общей химии и полимеров,
ул. Дворянская, 2, г. Одесса**Одесская служба по экспертному обеспечению таможенных органов,
ул. Гайдара, 21а, г. Одесса**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ
ЭТИЛЕНДИАМИНТЕТРААЦЕТАТОГИДРОКСИГЕРМАНАТОВ
s-(Mg, Ca, Ba) И d-(Mn) МЕТАЛЛОВ**

Впервые разработаны методики синтеза и выделены в кристаллическую фазу разнометалльные этилендиаминтетраацетато-гидроксигерманаты s-(Mg, Ca, Ba) и d-(Mn) металлов. Определён их состав, рентгенофазовым анализом подтверждена их индивидуальность. Соединения охарактеризованы методами химического анализа, термогравиметрии и ИК-спектроскопии. Определён характер термолитических комплексов, получена информация об их однотипном строении и сохранении координационного полиэдра германия таким же как и в исходной этилендиаминтетраацетато-гидроксигерманиевой кислоте.

Ключевые слова: германий, этилендиаминтетраацетатная кислота, разнометалльные комплексы.

Поли(гомо- и гетеро-)ядерные комплексоны р- и d-металлов находят широкое применение в самых различных областях современной науки, техники, медицины и сельского хозяйства [1]. В первую очередь это относится к комплексам на основе этилендиаминтетраацетатной кислоты (H_4Edta) и ее аналогов, свойства которых изучены наиболее глубоко.

На протяжении ряда лет на кафедре общей химии и полимеров проводились исследования по синтезу комплексонатов германия. Так, были синтезированы и определена структура мооядерных координационных соединений с комплексонами моно-, ди- и триаминного типа: нитрилтриацетатной $[Ge(OH)(Nta)(H_2O)] \cdot 2H_2O$, этилендиаминтетраацетатной $[Ge(OH)(HEdta)] \cdot H_2O$ и диэтилендиаминпентаацетатной $[Ge(OH)(H_2Dtpa)] \cdot H_2O$ кислотами [2–4]. Последние два построены аналогично. Из-за стерических затруднений не все донорные центры лигандов связываются с германием, часть из них остаются вакантными и способны к координации другими металлами. Это определяет возможность использования данных комплексов в качестве исходных для получения гетероядерных соединений, которые особенно перспективны с точки зрения создания новых катализаторов, материалов для электроники и оптики.

Ранее нами на основе мооядерного комплекса $[Ge(OH)(HEdta)]$ как конструкционном блоке были синтезированы впервые гетероядерные комплексоны германия с кобальтом, никелем и медью. Установлено, что при взаимодействии комплексной этилендиаминтетраацетато-гидроксигерманиевой кислоты с ионами Co^{2+} , Ni^{2+} образуются катион-анионные комплексы с гексааквакомплексом d-металла в качестве катиона, а с Cu^{2+} — гетероядерный комплекс, в котором ион меди соединен с карбоксилатными ионами двух германийсодержащих комплексных анионов и четырьмя молекулами координированной воды [5].

Факт образования разнометалльных комплексов различного типа в ряду одинаковых по природе рассматриваемых d-металлов обусловил интерес к проведению дальнейших исследований в данном направлении.

Таким образом, была сформулирована цель настоящей работы: расширить перечень изучаемых разнометалльных этилендиаминтетраацетатных комплексов германия за счёт s- (Mg, Ca, Ba) и d-(Mn) металлов; проследить влияние второго металла на строение и свойства образующихся координационных соединений.

Материалы и методы исследования

В качестве исходного вещества для синтеза разнометалльных этилендиаминтетраацетатов послужила этилендиаминтетраацетатогидроксигерманиевая кислота $[\text{Ge}(\text{OH})(\text{HEdta})] \cdot \text{H}_2\text{O}$, для которой ранее была разработана методика синтеза и получена полная физико-химическая характеристика, включая структуру [3].

Синтез $[\text{Ge}(\text{OH})(\text{HEdta})] \cdot \text{H}_2\text{O}$: к взвеси H_4Edta (0.01 моль в 600 мл воды) добавляли эквимольное количество порошка GeO_2 , нагревали до полного растворения реагентов и упаривали до 150 мл. Через сутки из раствора выпадали белые кристаллы комплексной кислоты.

Для получения разнометалльных комплексов германия (IV) с магнием, кальцием, барием и марганцем (II) готовили смеси веществ разного состава:

а) 0.005 моль $[\text{Ge}(\text{OH})\text{HEdta}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ и эквимольного количества $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ либо $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$;

б) 0.005 моль $[\text{Ge}(\text{OH})\text{HEdta}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ и 0.0025 моль соответствующих ацетатов.

Указанные смеси помещали в воду (100 мл) и перемешивали при комнатной температуре до полного растворения реагентов. По варианту а) комплексы из раствора выделяли добавлением 50 мл 96%-го этилового спирта. Осадки отделяли на фильтре Шотта, промывали 30%-ным этанолом и сушили при комнатной температуре. По варианту б) были получены неоднородные осадки, содержащие примесь исходной комплексной кислоты.

Образцы для исследования физико-химическими методами получены измельчением осадков, выдержанных при комнатной температуре до постоянной массы.

Содержание германия, магния, кальция, бария и марганца определено методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой на приборе фирмы "Perkin Elmer" "Optima 2000 DV". Анализ на углерод, водород и азот выполнен на полуавтоматическом C, N, H –анализаторе.

Рентгенофазовый анализ проведен на дифрактометре ДРОН – 0,5 на медном антикатоде с никелевым фильтром. Межплоскостные расстояния определяли по таблицам [6].

Термогравиметрические кривые (DTA, DTG, TG) были записаны на дериватографе Q-1500Д в атмосфере воздуха. Нагревание образцов (масса ~150 мг) вели со скоростью 5 град/мин в интервале температур 20-1000°C. Эталон служил прокаленный оксид алюминия.

ИК-спектры поглощения (400–4000 см^{-1}) образцов исходных комплексной кислоты и разнометалльных комплексов, прессованных с KBr, были записаны на спектрометре Specord IR-75.

Результаты и их обсуждение

Для выделенных в твердом виде разнометалльных комплексов в соответствии с данными элементного анализа (табл. 1) установлено, что независимо от исходного мольного соотношения компонентов ($M(Mg, Ca, Ba, Mn) : [Ge(OH)(HEdta)] \cdot H_2O = 1:1$), во всех случаях образуются соединения состава $M : Ge : N = 1 : 2 : 4$, в молекулы которых входят два комплексных германийсодержащих аниона. Гидратный состав всех синтезированных соединений определен с привлечением расчетов по термогравиметрическим кривым. В итоге предложены следующие формулы комплексов: $Mg[Ge(OH)(Edta)]_2 \cdot 6H_2O$ (I), $Ca[Ge(OH)(Edta)]_2 \cdot 6H_2O$ (II), $Ba[Ge(OH)(Edta)]_2 \cdot 7H_2O$ (III), $Mn[Ge(OH)(Edta)]_2 \cdot 7H_2O$ (IV).

Таблица 1

Результаты химического анализа комплексов I–IV

№	Брутто-формула	Содержание (найденно/вычислено), %						M, г/моль
		M	Ge	H	N	C	H ₂ O	
I	$C_{20}H_{26}O_{18}N_4Ge_2Mg \cdot 6H_2O$	2.64/ 2.7	16.25/ 16.37	4.25/ 4.28	6.40/ 6.31	26.9/ 27.05	12.24/ 12.17	887.2
II	$C_{20}H_{26}O_{18}N_4Ge_2Ca \cdot 6H_2O$	4.37/ 4.43	16.25/ 16.08	4.20/ 4.21	6.29/ 6.2	26.49/ 26.57	11.86/ 11.96	903.2
III	$C_{20}H_{26}O_{18}N_4Ge_2Ba \cdot 7H_2O$	13.41/ 13.46	14.17/ 14.26	3.90/ 3.93	5.2/ 5.5	23.6/ 23.57	12.42/ 12.37	1018.2
IV	$C_{20}H_{26}O_{18}N_4Ge_2Mn \cdot 7H_2O$	5.92/ 5.87	15.29/ 15.5	4.21/ 4.27	6.07/ 5.98	25.58/ 25.64	13.42/ 13.46	936.2

По результатам рентгенофазового анализа все полученные комплексы являются кристаллическими, их штрих-рентгенограммы характеризуются собственным набором межплоскостных расстояний, что свидетельствует об их индивидуальности и чистоте. Для примера в табл. 2 приведены основные межплоскостные расстояния (d, Е) и интенсивности (I/I₀) для комплексов II–IV.

Таблица 2

Данные рентгенофазового анализа

II		III		IV	
d, Е	I/I ₀ , %	d, Е	I/I ₀	d, Е	I/I ₀
14,21	100	16,3	59,68	11,0	64,53
8,99	48,2	11,8	40,86	8,82	29,07
6,79	57,5	8,17	36,56	7,6	96,51
5,97	18,13	6,9	31,18	6,63	97,67
5,66	22,3	6,49	44,62	5,45	100
4,8	30,1	5,97	75,27	4,56	75
4,56	100	5,389	100	4,178	81,4
3,433	37,8	4,71	28,49	3,524	31,4
3,222	24,35	4,30	45,7	3,091	40,12
2,93	21,76	4,028	33,87	2,570	14,53
2,739	20,2	3,222	26,88	2,488	16,28
2,632	22,3	2,303	27,96	2,361	24,4
2,599	17,6			2,226	19,19
2,397	16,58			2,195	18,02
2,205	19,17			1,905	19,19
2,155	19,17			1,836	25

Результаты термогравитрического исследования I–IV указывают на многостадийную схему термолитиза. Термическое разложение всех комплексов протекает однотипно ступенчато и сопровождается несколькими эндо- и экзотермическими эффектами, которым соответствуют определённые процессы (табл. 3).

Таблица 3

Термические превращения комплексов I–IV

№	Соединение	Δt (ДТА), °C	$t_{\max}$ (ДТА), °C *	Характер процесса
I	$\text{Mg}[\text{Ge}(\text{OH})(\text{Edta})]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	80–140 145–360	100 (↓) 150 (↓)	–6 H_2O –2 CO_2
II	$\text{Ca}[\text{Ge}(\text{OH})(\text{Edta})]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	80–130 140–350	110 (↓) 155 (↓)	–6 H_2O –2 CO_2
III	$\text{Ba}[\text{Ge}(\text{OH})(\text{Edta})]_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	70–120 120–340	120 (↓) 210 (↓)	–7 H_2O –2 CO_2
IV	$\text{Mn}[\text{Ge}(\text{OH})(\text{Edta})]_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	70–120 130–350	120 (↓) 170 (↓)	–7 H_2O –2 CO_2

Из табл. 2 видно, что вначале происходит дегидратация с элиминированием в газовую фазу указанного числа молекул воды. При втором эндоэффекте наблюдается убыль массы, которая по расчётам ТГ соответствует потере двух молекул CO_2 , что вообще характерно для процессов декарбоксилирования комплексонатов металлов в состав которых входят свободные карбоксилатные ионы [7]. Дальнейшее термическое разложение I–IV в интервале температур $\sim 380\text{--}650^\circ\text{C}$ ($\sim 540^\circ\text{C}$ ↑) сопровождается экзоэффектом с резкой убылью массы. На этой стадии происходит декарбоксилирование связанных карбоксильных групп и окислительная термодеструкция. Твердый остаток при 1000°C представляет собой смесь диоксида германия и оксидов соответствующих металлов.

В результате сравнительного анализа ИК-спектров комплексов I–IV и исходной комплексной кислоты $[\text{Ge}(\text{OH})(\text{HEdta})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (с учетом литературных данных для комплексонов, мооядерных комплексонатов германия и других металлов [3, 8, 9]) была получена информация о способе координации лиганда и строении молекул синтезированных соединений. В табл. 4 приведены основные полосы поглощения в ИК-спектрах исходной комплексной германиевой кислоты и представителей рассматриваемых комплексонатов металлов s-(Ba) и d-(Mn).

Таблица 4

Данные ИК-спектроскопии

$[\text{Ge}(\text{OH})(\text{HEdta})] \cdot \text{H}_2\text{O}$	IV	III	Отнесение полос
3593–3440	3500–3399	3447	$\nu(\text{OH})$
2982	3004	2997	$\nu(\text{CH})$
1731	—	—	$\nu_{\text{as}}(\text{COOH})$
1711	1703	1708	$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$
—	1615	1605	$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$
1478	1476	1473	$\delta(\text{CH}_2)$

Окончание таблицы 4

$[\text{Ge}(\text{OH})(\text{HEDta})] \cdot \text{H}_2\text{O}$	IV	III	Отнесение полос
-	1415	1404	$\nu_s(\text{COO})$
1314	1311	1314	$\nu_s(\text{COO}^-)$
1090	1087	1080	$\nu_{as}(\text{CCN})$
933	938	938	$\nu_s(\text{CCN})$
875	874	874	$\delta(\text{Ge-OH})$
814	818	818	$\nu_s(\text{CCN})$
774	775	776	$\delta(\text{COO}^-)$
647	663	658	$\nu(\text{Ge-N})$

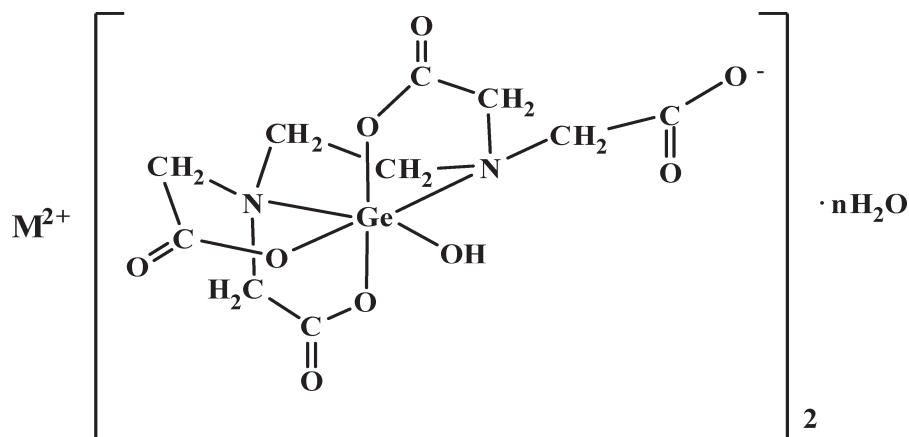
В спектрах комплексонов и комплексонатов металлов частоты $\nu(\text{C-O})$, $\nu(\text{C=O})$ обладают достаточно высокой характеристичностью, поэтому этим полосам было уделено основное внимание, так как именно карбоксильные группы ответственны за координацию лиганда. Для COOH – групп характерны интенсивные полосы поглощения в области $1750\text{--}1680\text{ см}^{-1}$ ($\nu\text{ C=O}$), для COO^- – групп – $1630\text{--}1590\text{ см}^{-1}$ ($\nu_{as}\text{ C-O}$) и $1420\text{--}1380$ ($\nu_s\text{ C-O}$) [10].

Особое внимание было обращено на полосу валентных колебаний связи C-N , которую обычно используют в качестве критерия образования координационной связи металл–азот в комплексонатах [8]. Смещение $\nu(\text{C-N})$ происходит в результате индукционного эффекта $\text{R-C-N} \rightarrow \text{M}$: бетаиновому строению азотсодержащих комплексонов соответствует полоса $\sim 3020\text{ см}^{-1}$, при образовании координационной связи $\text{N} \rightarrow \text{M}$ эта полоса сдвигается в низкочастотную область.

При сравнении ИК-спектров I–IV и исходной комплексной кислоты $[\text{Ge}(\text{OH})(\text{HEDta})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (табл. 4) было обнаружено, что они характеризуются практически одинаковым набором полос поглощения, ответственных за колебания связей в координационном полиэдре германия ($\nu(\text{CH})$, $\nu(\text{Ge-N})$, $\nu(\text{OH})$, $\delta(\text{GeOH})$, $\nu_{as}(\text{C-O})$). Следовательно, во всех комплексах полиэдр германия сохраняется таким же, как в $[\text{Ge}(\text{OH})(\text{HEDta})] \cdot \text{H}_2\text{O}$: искаженный октаэдр, насыщение координационного числа германия до 6 происходит за счет связей с гидроксогруппой, тремя карбоксильными группами и двумя атомами азота лиганда.

Вместе с тем в ИК-спектрах I–IV, по сравнению с $[\text{Ge}(\text{OH})(\text{HEDta})] \cdot \text{H}_2\text{O}$, исчезает полоса валентных колебаний свободной карбоксильной группы $\nu(\text{C=O}) \sim 1730\text{ см}^{-1}$ и появляются полосы, характерные для валентных асимметричных и симметричных колебаний неравноценных карбоксилатных групп: координированных ($\nu_{as}(\text{COO}) \sim 1708\text{ см}^{-1}$, $\nu_s(\text{COO}) \sim 1404\text{ см}^{-1}$) и свободных ($\nu_{as}(\text{COO}) \sim 1605\text{ см}^{-1}$, $\nu_s(\text{COO}) \sim 1314\text{ см}^{-1}$). Последнее согласуется с результатами термического исследования, при котором происходит последовательное удаление (постадийное декарбоксилирование) вначале свободных, а затем координированных карбоксилатных ионов.

По совокупности результатов исследования для комплексов I–IV были предложены следующие схемы строения (рис. 1).



M = Mg, Ca(n=6); Ba, Mn (n=7)

Рис. 1. Схемы строения комплексов I-IV

Следует отметить, что, по сравнению с ранее полученными разнометалльными комплексонами [5] на основе этилендиаминтетраацетатогерманиевой кислоты, описанные выше комплексы имеют аналогичное строение независимо от внешнесферного катиона s- или d-металла. По-видимому, здесь особую роль играет то, что у иона Mn^{2+} в слабом поле лигандов симметричное электронное облако, вследствие равномерного распределения пяти d-электронов на $t_{2g}^3 e_g^2$.

Литература

1. Пилипенко А. Г., Тананайко М. М. Разнолигандные и разнометалльные комплексы и их применение в аналитической химии. — М.: Химия, 1983. — 224 с.
2. Синтез, структура и свойства германия (IV) с нитрилтриуксусной кислотой / А. Б. Илюхин, Л. М. Школьников, И. И. Сейфуллина, Т. П. Баталова // Коорд. химия. — 1991. — Т. 17, № 6. — С. 795–800.
3. Физико-химические исследования этилендиаминтетраацетата германия (IV) / И. И. Сейфуллина, Т. П. Баталова, Е. В. Колчинский, В. К. Бельский // Коорд. химия. — 1990. — Т. 16, № 6. — С. 773–779.
4. Синтез, строение и свойства комплекса германия (IV) с диэтилентриаминпентауксусной кислотой. Кристаллическая структура $[Ge(OH)(H_2Dtpa)] \cdot H_2O$ / И. И. Сейфуллина, Е. Э. Марцинко, А. Б. Илюхин, В. С. Сергиенко // Журн. неорган. химии. — 1998. — Т. 43, № 10. — С. 1628–1631.
5. Марцинко Е. Э., Сейфуллина И. И., Зуб В. Я. Синтез и исследование этилендиаминтетраацетатогидроксогерманатов Co(II), Ni(II), Cu(II) // Коорд. химия. — 2005. — Т. 31, № 11. — С. 839–843.
7. Толкачев С. С. Таблицы межплоскостных расстояний. — Л.: Химия, 1968. — 132 с.
8. Кукушкин Ю. Н. Химия координационных соединений. М.: Высшая школа, 1985. С. 455.
9. Дятлова Н. М., Темкина В. Я., Попов К. И. Комплексоны и комплексоны металлов. — М.: Химия, 1988. — 544 с.
10. Марцинко Е. Э. Однородно- и разнометалльные комплексоны германия (IV): Дис. ... канд. хим. наук: 02.00.01. — Одесса, 2005. — 155 с.
11. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. — М.: Мир, 1966. — 412 с.

Т. А. Сивак*, О. Е. Марцинко*, С. Е. Самбурський, І. Й. Сейфулліна***

*Одеський національний університет, кафедра загальної хімії та полімерів,
вул. Дворянська, 2, м. Одеса

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

СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ

ЕТИЛЕНДІАМІНТЕТРААЦЕТАТОГІДРОКСИГЕРМАНАТІВ s-(Mg, Ca, Ba) ТА d-(Mn) МЕТАЛІВ

Резюме

Розроблено методики синтезу і вперше виділено в твердому виді різнометальні етилендіамінтетраацетатогідроксигерманати s-(Mg, Ca, Ba) та d-(Mn) металів. Визначено їх склад, рентгенофазовим аналізом підтверджена індивідуальність. Сполуки охарактеризовано методами хімічного аналізу, термогравіметрії та ІЧ-спектроскопії. Визначено характер термолізу комплексів, одержана інформація про їх однотипну будову і збереження координаційного поліедру германію таким, як і в вихідній етилендіамінтетраацетатогідроксигерманієвій кислоті.

Ключові слова: германій, етилендіамінтетраацетова кислота, різнометальні комплекси.

T. A. Syvak*, E. E. Martsinko*, S. E. Samburskii, I. I. Seifullina***

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

** Central Customs Directorate of laboratory research and expert works,
Gaydara St., 21a, Odessa

SYNTHESIS AND STUDIES

ETHYLENEDIAMINETETRAACETATOHYDROXYGERMANATES s-(Mg, Ca, Ba) AND d-(Mn) METALS

Summary

The methods have been devised and 4 novel different-metal (Mg (II), Ca(II), Ba(II), Mn(II)) germanium (IV) complexes on the basis of ethylenediaminetetraacetic acid have been synthesized in aqueous solutions. The complexes have been studied by elementary and X-ray phase analysis, thermogravimetry and IR spectroscopy.

Keywords: germanium, ethylenediaminetetraacetic acid, different-metal complexes.

УДК 678.026.3: 678.674.4: 620.178.5

В. О. Хромишев

Мелітопольський державний педагогічний університет,
хіміко-біологічний факультет, кафедра хімії та хімічної технології
вул. Леніна, 20, Запорізька область, Мелітополь, 72312, Україна

**ПОЛІМЕРНИЙ КОМПОЗИЦІЙНИЙ МАТЕРІАЛ
ДЛЯ АНТИКОРОЗІЙНИХ ПОКРИТТІВ**

Робота присвячена розробці антикорозійних покриттів на основі ненасичених поліестерних олігомерів та відходів промисловості. Встановлені оптимальні рецептури полімерних композиційних матеріалів (ПКМ) та досліджено вплив механоактиваційної обробки наповнювача на хімічну стійкість розроблених ПКМ.

Ключові слова: полімерний композиційний матеріал, олігоестермалеїнат, гальванічні відходи, механоактиваційна обробка.

Розробка нових довговічних високоякісних матеріалів і обладнання для хімічної промисловості вирішує економічні та екологічні проблеми. Довговічність хімічного обладнання можна досягнути шляхом використання полімерних композиційних матеріалів (ПКМ) з підвищеною хімічною стійкістю. При використанні ПКМ нагальною потребою стає не тільки підвищення хімічних та фізико-механічних властивостей ПКМ, але і збереження їх в умовах зволоження та дії агресивних середовищ. Досягнення сучасної техніки і технології відкривають широкі можливості фізичного впливу на ПКМ на різних стадіях отримання ПКМ і надання йому комплексу стабільних експлуатаційних властивостей.

Ефективним напрямком переробки промислових відходів може бути механоактиваційна обробка (МАО). Під час дії МАО в матеріалі можуть відбуватися хімічні процеси, обумовлені хімічним складом матеріалу, середовищем обробки та енергією, яка вноситься. Обладнання МАО забезпечує можливість отримання матеріалів з різним фазовим та структурним станом та високим рівнем споживчих властивостей. Є дані про ефективне сполучення механоактиваційної обробки з опроміненням термопластичних полімерів з метою їх диспергування. Але механоактиваційна обробка зовсім не вивчалась стосовно термореактивних полімерів, насамперед, поліестерних композиційних матеріалів з дискретними наповнювачами. А саме цей метод дає можливість підвищити хімічну стійкість та фізико-механічні властивості полімерних матеріалів.

Матеріали і методи дослідження

Об'єктами дослідження промислового хімічно стійкого поліестерного смола марки ПН-15 (56%-ний стирольний розчин олігоестермалеїнату), полімерні композиційні матеріали на основі цієї смоли марки та тверді відходи ванн хромування.

До твердих відходів гальваніки відносять усі залишки, що за різними причинами не можуть бути повернені до основної технології. Це концентрати та шлами після очищення гальванічних ванн, відпрацьовані допоміжні розчини, надлишки робочих електролітів, а також продукти очищення стічних вод.

Механоактиваційну обробку наповнювачів здійснювали на вібраційному кульовому млині циліндричної форми (діаметр — 75 мм, довжина 95 мм). Використовувались сталі кульки діаметром 5 мм. Коефіцієнт заповнення об'єму млина кульками, які розмелюють, складає 75%. Співвідношення маси кульок до маси наповнювача 40:1, діаметр сталі кульок 5 мм. Частота коливання дорівнює 11–12 Гц, амплітуда коливання — 2 мм, тривалість обробки — 0,5 години. Розмір часток наповнювача після механоактиваційної обробки складав в середньому 20 нм.

Результати дослідження та їх аналіз

Поліпшення фізико-механічних властивостей поліестерних композиційних матеріалів після механоактиваційної обробки наповнювача пояснюється, насамперед, збільшенням дисперсності та однорідності суміші, що дозволяє отримати гомогенний матеріал. Крім цього механоактиваційна обробка призводить до зниження структурної та хімічної неоднорідності наповнювача. Таким чином, завдяки механоактиваційній обробці наповнювача відбувається значне поліпшення фізико-механічних та хімічних показників матеріалу.

В ході експерименту досліджували вплив твердих відходів ванн хромування на фізико-механічні властивості поліестеру (табл.). Як видно з таблиці, композиційний матеріал з твердими відходами ванн хромування як наповнювач має низькі фізико-механічні показники. Але під час попередньої механоактиваційної обробки наповнювача ці показники різко збільшуються.

Таблиця

Вплив механоактиваційної обробки наповнювача на фізико-механічні властивості поліестерного композиційного матеріалу

Вміст наповнювача, мас.ч.	Руйнуюча напруга при згині, МПа		Твердість за Барколом, в. о. т.	
	до обробки	після обробки	до обробки	після обробки
5	29,6	48,2	24,9	68,6
10	25,4	46,5	20,7	65,7
15	19,3	43,3	17,4	60,5
25	15,2	38,5	12,7	52,4
50	9,7	33,8	9,7	46,4

Аналіз результатів експерименту свідчить, що оптимальний вміст твердих відходів гальваніки складає 5–15 мас. ч. Як видно з таблиці, при оптимальному вмісті наповнювача руйнуюча напруга при згині зростає в середньому на 60–130%, а твердість за Барколом у 2,8–3,3 рази.

Виявлено, що під час механоактиваційної обробки твердих відходів ванн хромування відбуваються зміни структури та складу твердих відходів ванн хромування.

Для виявлення фазового складу був проведений рентгенографічний аналіз відходів. Розрахунки рентгенограм проводили за стандартною методикою [1] і за допомогою програми «Ident» (якісний аналіз) на комп'ютері. Можливі β-лінії відокремлювали, з огляду на інтенсивність у співвідношеннях:

$$\left(\frac{d}{n}\right)_{\alpha} \cdot 0,907 = \left(\frac{d}{n}\right)_{\beta}; \frac{I_{\alpha}}{I_{\beta}} \approx 0,5.$$

Отриманий ряд $\frac{d}{n}$ міжплощинних віддалей порівнювався зі стандартними рядами, взятими з ASTM-ICPDS [2]. Ідентифікацію розрахованих $\frac{d}{n}$ рентгенограм для багатофазних зразків проводили методом Ханавальта, скориставшись картами ASTM, які були взяті з каталогу [3]. Рентгеновський аналіз твердих відходів ванн хромування зводився до ідентифікації дифракційних ліній за умови врахування даних про хімічний склад. З метою уточнення отриманої дифрактограми був також проведений флуоресцентний рентгеноспектральний аналіз. Спектральний аналіз проводився на рентгенофлуоресцентному спектрометрі EX-6500. Розшифрування дифрактограми показала, що в твердих відходах є кристалічний компонент, який досить добре збігається з даними для сполуки PbCrO_4 , а також не виключена присутність невеликої кількості сполук Cr_2O_3 і Fe_2O_3 . Всі інші металовмісні включення знаходяться у аморфному стані. Вміст сполук свинцю може бути пояснений тим, що під час хромування в розчині сірчаної та хромової кислот з використанням свинцевого анода, останній руйнується. При подальшій нейтралізації шламу в лужному середовищі очевидно і утворюється PbCrO_4 . Таким чином внаслідок дії механоактиваційної обробки змінюються склад та кількість кристалічних компонентів у відходах ванн хромування.

Отже, механоактиваційна обробка дисперсного наповнювача у кульових млинах значно підвищують фізико-механічні та хімічні показники поліестерних композиційних матеріалів. Таким чином, можна зробити висновок, що механоактиваційна обробка є ефективними та економічними методом фізичної модифікації полімерних композиційних матеріалів і повинні знайти широке використання у виробництві ПКМ та виробів на їх основі, насамперед під час виготовлення антикорозійного обладнання для різних галузей промисловості.

Література

1. Горелик С. С. Рентгенографический и рентгенооптический методы исследований. — М.: Металлургия. — 1988. — 498 с.
2. Каталог ASTM-ICPDS. Powder Met. — 1986. — 4230 р.
3. Уманский С. В., Скаков Ю. А., Горелик С. С. Анализ аморфной структуры с помощью рентгенографических методов. — М.: Металлургия. — 1986. — 520 с.

В.А. Хромышев

Мелитопольский государственный педагогический университет,
химико-биологический факультет, кафедра химии и химической технологии
ул. Ленина, 20, Запорожская область, Мелитополь, 72312, Украина

ПОЛИМЕРНЫЙ КОМПОЗИЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ АНТИКОРРОЗИОННЫХ ПОКРЫТИЙ

Резюме

Работа посвящена разработке антикоррозийных покрытий на основе ненасыщенных полиэфирных олигомеров и отходов промышленности. Установлены оптимальные рецептуры полимерных композиционных материалов (ПКМ) и исследовано влияние ме-

ханоактивационной обработки наполнителя на химическую стойкость разработанных ПКМ.

Ключевые слова: полимерный композиционный материал, олигоэфирмалеинат, гальванические отходы, механоактивационная обработка.

V. A. Khromyshev

Melitopol State Pedagogical University,
chemical and biological faculty, Department of chemistry and chemical technology
Lenin St., 20, Zaporozhye region, Melitopol, 72312, Ukraine

POLYMER COMPOSITION MATERIAL FOR ANTICORROSION COATINGS

Summary

The optimum recipes of polymer composition materials on the basis of polyester connector have been investigated. The chemical stability of polymer composition materials is investigated and it was stated that mechanical activation processing of filler influences on physical, mechanical and working properties of researched polymer composition materials.

Keywords: polymer composition material, oligoestermaleate, galvanic wastes, mechanical activation processing.

ИНФОРМАЦИЯ О XXIII МЕЖДУНАРОДНОЙ ЧУГАЕВСКОЙ КОНФЕРЕНЦИИ ПО ХИМИИ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ



4–7 сентября 2007 года в Одессе на базе Одесского национального университета имени И. И. Мечникова прошла XXIII Международная Чугаевская Конференция по химии координационных соединений, (организаторы: Российская академия наук, Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова; Национальная академия наук Украины, Физико-химический институт им. А. В. Богатского, Институт общей и неорганической химии им. В. И. Вернадского, Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко, Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова) посвящённая 70-летней годовщине I Всесоюзного совещания по химии комплексных соединений (1937 г., Москва). В последующие годы эти совещания приобрели статус Всесоюзных конференций по координационной химии и стали называться Чугаевскими в честь академика Л. А. Чугаева — выдающегося ученого-химика (реагент Чугаева, реакция Чугаева), основателя отечественной школы координационной химии. Эти конференции стали главным Всесоюзным форумом по химии координационных соединений и регулярно проводились в различных городах Советского Союза. В организации и проведении Чугаевских конференций большую роль играли выдающиеся химики — академики И. И. Черняев (ученик Л. А. Чугаева), А. А. Гринберг, В. И. Спицин, К. Б. Яцимирский, И. Б. Берсукер, Н. В. Гэрбэлэу и другие замечательные учёные.

В настоящее время Международные Чугаевские Конференции, организуемые каждые два года (например, в Ростове-на-Дону, 2001; в Киеве, 2003 и в Кишиневе, 2005), имеют международно-признанную высокую репутацию, как научный форум, охватывающий все аспекты современной координационной химии. Поэтому неудивительно, что в состав Международного Оргкомитета конференции (председатель — академик РАН Кузнецов Н. Т., сопредседатели — академик НАН Украины Андронати С. А., член-корреспондент РАН Новоторцев В. М., ученый секретарь — канд. хим. наук. Куликовский Б. Н.) вошли 23 члена академий наук Грузии, Молдовы, России и Украины и 10 докторов наук — крупнейших специалистов в области координационной химии и смежных наук.

Целью конференции являлся обмен информацией между учёными различных научных центров о достигнутых результатах по главным направлениям координационной химии и определение путей дальнейшего развития фундаментальных и прикладных работ в этой важной области химии.

В работе конференции приняли участие учёные России (319), Украины (114), Беларуси (11), Молдовы (7), Франции (1), Чили (2), Польши (1). Всего 455 участников, из них членов академий наук 21, докторов наук 43. Сделано докладов 686: пленарных 33, секционных (молодых) 97 (34), стендовых 556, одесскими учёными 63 по следующим научным направлениям:

- методы синтеза, в том числе механизмы самоорганизации координационных соединений и дизайн молекулярных материалов;
- активация молекул координационными соединениями;
- строение и свойства координационных соединений;

— координационная химия на службе человека — материаловедение, экология, медицина, сельское хозяйство и др.

Из приведенного перечня видно, что за последнее столетие химия координационных соединений, в которых по определению один или несколько атомов образуют большее число связей чем допускает высшая формальная валентность этих атомов, трансформировалась в самостоятельную научную дисциплину. Само название «Координационная» химия свидетельствует о её интегрирующей роли среди других химических наук, о её особенности: не только исследовать, но и создавать новые соединения. В этом плане можно утверждать, что химия координационных соединений неисчерпаема, она открывает неограниченные возможности для использования её достижений во многих сферах жизнедеятельности человечества.

Координационные соединения применяют в качестве эффективных катализаторов разнообразных процессов химической и микробиологической промышленности, в медицине (в т. ч. в диагностике и терапии различных видов опухолей), в качестве источников микроэлементов в животноводстве и сельском хозяйстве, для получения тонких покрытий на различных изделиях микроэлектроники и придания антикоррозионных свойств и механической прочности и т. д. В живых организмах координационные соединения присутствуют в виде витаминов, комплексов некоторых металлов (в частности, железа, меди, марганца, магния, молибдена, кобальта) с белками (например, гемоглобин, хлорофилл, ферменты) и др. веществами.

Проведение XXIII Международной Чугаевской конференции по координационной химии в Одессе — третьей по счёту в XXI в. после Киевской, Кишинёвской, является признанием научных успехов в этой области химии одесских учёных Физико-химического института им. А. В. Богатского НАН Украины, Национального университета имени И. И. Мечникова и Физико-химического института защиты окружающей среды и человека МОН Украины и НАН Украины.

Академиком НАН Украины [Н. С. Полуэктовым], проф. С. В. Бельтюковой, докт. хим. наук С. В. Мешковой, докт. хим. наук Ю. В. Коровиным, членом-корреспондентом НАН Украины [В. А. Назаренко], проф. В. П. Антоновичем, проф. А. М. Андриановым предложены селективные и высокочувствительные методы спектрофотометрического и люминесцентного определения редких и редкоземельных элементов, базирующиеся на закономерностях комплексообразования этих элементов. Созданы основы технологии выделения германия из надсмольных вод и методы его определения. Особенности поведения роданидных комплексов циркония и гафния в экстракционных системах использованы для разработки технологии разделения этих металлов (докт. хим. наук И. В. Винаров).

Членом-корреспондентом НАН Украины Н. Г. Лукьяненко с сотр., на основе комплексов ряда металлов с макрогетероциклическими лигандами, предложены новые ион-селективные мембраны.

В результате систематических исследований проф. А. А. Эннана и докт. хим. наук В. О. Гельбольдта с сотр. в области координационной химии фтора впервые выделены и структурно охарактеризованы стабильные аддукты краун- и аза-краун-эфиров с неустойчивыми аквафторокомплексами элементов III–V групп Периодической системы, что позволило выявить принципиальные особенности системы равновесий в растворах кремнефтороводородной кислоты.

Хочется отдельно вспомнить, что в ОНУ имени И. И. Мечникова исследования процессов комплексообразования и свойств координационных соединений

были начаты ещё в 60-е годы XX ст. вначале на кафедре неорганической химии (зав. каф. доц. [Позигун А. И.], [Белоусова Е. М.], проф. Эннан А. А., [Присяжнюк А. И.]), а затем и на других кафедрах, в частности, органической и физической химии (акад. [Богатский А. В.], проф. [Скрылёв Л. Д.] и др.). В настоящее время в области координационной химии работает практически весь химический факультет, на каждой кафедре созданы научные школы.

В результате изучения связи структура-свойства разнообразных комплексов 3d-металлов, членом-корреспондентом НАН Украины Г. Л. Камаловым с сотрудниками созданы новые эффективные катализаторы жидкофазного окисления различных органических соединений.

Плодотворно развиваются исследования в области биokoординационной химии, создания новых полифункциональных гомо- и гетерометаллических координационных соединений (проф. И. И. Сейфуллина с сотр.), низкотемпературных металлокомплексных катализаторов редокс-процессов с участием высокотоксичных газообразных веществ — фосфина, монооксида углерода, озона (проф. Т. Л. Ракитская с сотр.), функциональных полимеров на основе комплексов β -дикетонных и порфириновых (проф. И. С. Волошановский с сотр.), флотореагентов для очистки сточных вод от тяжелых металлов и радионуклидов (проф. В. Ф. Сазонова с сотр.), методов химического анализа с использованием металлокомплексов, закрепленных на оксидных носителях (доц. А. Н. Чеботарев с сотр.).

Конференция прошла успешно благодаря слаженной работе локального оргкомитета, в состав которого вошли представители указанных выше одесских научных центров (председатель — академик НАН Украины Андронати С. А., сопредседатели — член-корреспондент НАН Украины Камалов Г. Л., профессор Сейфуллина И. И., ученый секретарь — докт. хим. наук Коровин Ю. В.), профессора Антонович В. П., Волошановский И. С., Гельбольдт В. О., Иваница В. А., Недоступ В. И., Ракитская Т. Л., Сазонова В. Ф., Эннан А. А., доценты Менчук В. В. и Чеботарев А. Н. Особую благодарность у участников конференции заслужили член-корр. НАН Украины Г. Л. Камалов и декан химического факультета Менчук В. В. Участники постановили, что конференция прошла успешно благодаря слаженной работе локального оргкомитета, в состав которого вошли представители указанных выше одесских научных центров. Председатель международного оргкомитета академик РАН Кузнецов Н. Т. отметил, что цель конференции достигнута: произошёл обмен информацией между учеными различных научных центров о полученных результатах по главным направлениям координационной химии и определены пути дальнейшего развития фундаментальных и прикладных работ в этой важной области науки. В завершение конференции директор Института общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова, член-корр. РАН Новоторцев В. М. отметил лучшие доклады и пожелал всем участникам дальнейших творческих успехов, укрепления дружеских и научных контактов между учёными различных стран во имя процветания, роста научной и прикладной значимости химии координационных соединений.

Очередную XXIV конференцию решили провести в 2009 г. в С.-Петербурге в России.

Редколлегия выпуска

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 (рисунок 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).

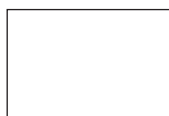
4.2. Якщо часто повторювані у тексті словосполучення автор вважає за потрібне скоротити, такі аббревіатури при першому вживанні обумовлюють у дужках.

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

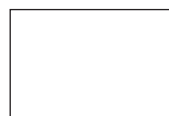
4.4. Цифровий матеріал, по можливості, слід зводити у таблиці і не дублювати у тексті. Таблиці повинні бути компактними, мати порядковий номер; графи, колонки мають бути точно визначеними логічно і графічно.

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

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



a



б

Рис. Підпис рисунку

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

4.7. У розділі “Аналіз результатів” необхідно показати причинно-наслідкові зв'язки між встановленими ефектами, порівняти отриману інформацію з даними літератури і наголосити на виявлених нових даних. При аналізі слід посилалися 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., Щербак 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.

Odessa National University Herald

•

Вестник Одесского национального университета

•

**ВІСНИК
ОДЕСЬКОГО
НАЦІОНАЛЬНОГО
УНІВЕРСИТЕТУ**

Том 12 • Випуски 9–10 • 2007

Хімія

Технічний редактор *Г. О. Куклева*

Підписано до друку 27.12.2007.
Формат 70×108/16. Папір офсетний. Гарнітура Newton. Друк офсетний.
Ум. друк. арк. 13,48. Тираж 100 прим. Зам. № 403.

Надруковано у друкарні видавництва “Астропринт”
65091, м. Одеса, вул. Разумовська, 21.
Тел.: 37-14-25, 37-24-26
www.astroprint.odessa.ua

Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 1373 від 28.05.2003 р.