

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

Odesa National University Herald

•

Вестник Одесского
национального университета

•

ВІСНИК ОДЕСЬКОГО НАЦІОНАЛЬНОГО УНІВЕРСИТЕТУ

Том 13. Випуски 1–2

Хімія

(Випуск 1, стор. 3–70;
Випуск 2, стор. 71–146)

2008

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

(Свідцтво 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 імені І. І. Мечникова.

Протокол №9 від 27 травня 2008 р.

Зміст

І. Й. Сейфулліна, Н. В. Шматкова

Новий етап у розвитку координаційної хімії ароїл-(піридиноїл)гідрозонів
заміщених бенз-(1-нафт)альдегідів 5

О. О. Стрельцова, О. О. Хромишева

Вилучення іоногенних ПАВ із водних розчинів методом осаджувальної
та сорбційної мікрофлотації 27

Ю. В. Скрипинець, Д. І. Александрова, А. В. Єгорова

Люмінесцентне визначення ДНК із застосуванням у якості зонду комплексної
сполуки тербію з енрофлоксацином..... 44

О. А. Джамбек, О. І. Джамбек, Ф. В. Макордей, Ю. В. Ішков

Поведінка повітряних газодифузійних електродів на основі металопорфірину
в умовах циклічного навантаження 53

В. В. Менчук, Н. О. Перлова

Вилучення урану(VI) і торію(IV) із водних розчинів неорганічними сорбентами 57

О. Д. Андріанов, Л. І. Короленко, І. О. Кузнецова

Електрокаталітична активність потрійних дисперсних сплавів Ni-Cr-V
і енергія Фермі цих металів 66

Содержание

И. И. Сейфуллина, Н. В. Шматкова Новый этап в развитии координационной химии ароил-(пиридиноил)гидразонов замещённых бенз-(1-нафт)альдегидов	5
Е. А. Стрельцова, Е. А. Хромышева Извлечение ионогенных ПАВ из водных растворов методом осадительной и сорбционной микрофлотации	27
Ю. В. Скрипинец, Д. И. Александрова, А. В. Егорова Люминесцентное определение ДНК с использованием в качестве зонда комплексного соединения тербия с энрофлоксацином	44
А. А. Джамбек, О. И. Джамбек, Ф. В. Макордей, Ю. В. Ишков Поведение воздушных газодиффузионных электродов на основе металлопорфирина в условиях циклической нагрузки	53
В. В. Менчук, Н. А. Перлова Извлечение урана(VI) и тория(IV) из водных растворов неорганическими сорбентами	57
А. Д. Андреянов, Л. И. Короленко, И. А. Кузнецова Электрокаталитическая активность тройных дисперсных сплавов Ni-Cr-V и энергия Ферми этих металлов	66

УДК 546.289.131+654.49

И. И. Сейфуллина, Н. В. Шматкова

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

НОВЫЙ ЭТАП В РАЗВИТИИ КООРДИНАЦИОННОЙ ХИМИИ АРОИЛ-(ПИРИДИНОИЛ)ГИДРАЗОНОВ ЗАМЕЩЁННЫХ БЕНЗ-(1-НАФТ)АЛЬДЕГИДОВ

В обзоре приведена информация о способах координации бензоил-(2-гидроксibenzoил-, пиридинойл)гидразонов бенз-(2-гидроксibenzo)альдегидов в комплексах с d-металлами. Обобщены результаты, проведенных авторами систематических исследований взаимодействия гидразонов замещённых бенз-(1-нафт)альдегидов с кислотами Льюиса — GeCl_4 , SnCl_4 в метаноле и ацетонитриле. Впервые синтезировано ~45 координационных соединений германия и олова (15 структур охарактеризовано методом РСА). Установлено влияние строения гидразидного (2-, 3-, 4-R-бензоил-(R = H, OH, NO_2 , Cl, NH_2), α -, β -, γ -пиридинойл) и альдегидного (бенз-, 4-диметиламинобенз-, 2-гидроксibenzo-, 2-гидрокси-1-нафт-) фрагментов молекулы гидразона, металла-комплексобразователя (Ge(IV) и Sn(IV)), природы растворителя (CH_3OH , CH_3CN) на состав, строение комплексов и форму координированного лиганда в них. Показана перспектива применения комплексов в качестве противовоспалительных и антимикробных препаратов.

Ключевые слова: кислота Льюиса (GeCl_4 , SnCl_4), германий(IV), олово(IV), гидразоны, координационные соединения.

Процессы комплексообразования гидразонов с ионами металлов различного электронного строения привлекают постоянно растущее внимание исследователей, работающих в области координационной химии. Объясняется это тем, что молекулы гидразонов наряду с азометиновым атомом азота содержат дополнительно другие функциональные группы. Поэтому в реакциях комплексообразования они проявляют себя как хелатирующие лиганды, способные в зависимости от условий менять как таутомерную форму, так и центры координации [1–4]. Наиболее ярко это продемонстрировано на примере d-металлов, в частности, были получены различные комплексы кобальта(II) и никеля(II) с бензоилгидразоном бензойного альдегида (рис. 1) [5, 6].

Характерно, что при наличии трёх и более донорных центров в молекуле гидразона и соответствующем их расположении появляется возможность образования полихелатных комплексов, отличающихся разнообразием альтернативных вариантов связывания комплексобразователя и лиганда. Так, при введении OH-группы в альдегидный фрагмент молекулы, растёт разнообразие способов связывания металл — лиганд (рис. 2) в зависимости от электронного строения комплексобразователя и условий синтеза [3, 7–17]. При этом было обнаружено, что введение аналогичной группы в гидразидный фрагмент молекулы приводит к конкуренции за связывание с комплексобразователем. Так, с ионами меди связывается кислород гидразидного [18], а в комплексах цинка — альдегидного фрагмента [19, 20] (рис. 2).

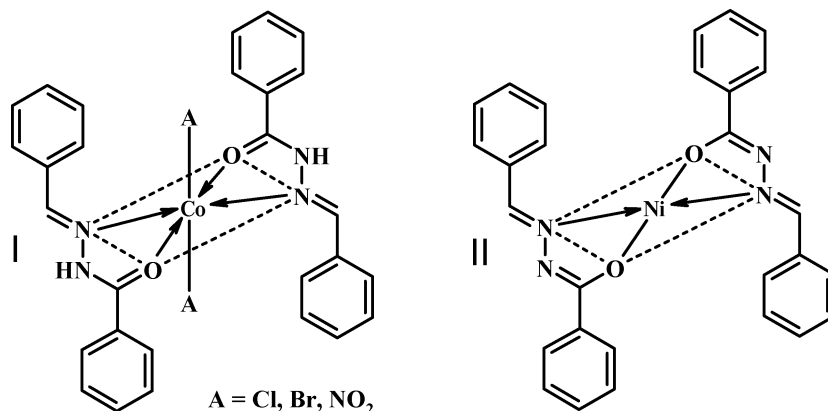


Рис 1. Схемы строения комплексов с имидной (I) и имидольной (II) формой лиганда

Пиридиноилгидразоны по сравнению с бензоил- содержат гетероциклические атомы азота, поэтому, помимо приведенных, для них характерны ещё и другие варианты связывания (рис. 2) [21–26]. Получено большое число самых разнообразных по строению, в том числе моно- и гетероядерных координационных соединений, которые нашли применение в качестве аналитических форм, красителей, катализаторов всевозможных технологических процессов, фармпрепаратов [8, 27–33]. Однако, несмотря на то, что комплексообразование различных гидразонов и свойства их комплексов являются предметом постоянных исследований многих лабораторий в различных странах мира, подавляющее большинство работ относится к d-металлам.

Актуальность такого исследования для p-элементов обусловлена необходимостью развития стереохимических представлений в области их координационной химии с полифункциональными лигандами типа бензоил-(пиридиноил)гидразонов ароматических альдегидов, которые, в соответствии с описанными выше свойствами, являются для этого удобными модельными системами. Более того, их молекулы содержат ароматические и гетероароматические фрагменты с сопряженными кратными связями, что позволяет прогнозировать их антиоксидантную активность и эффективность в качестве ловушек радикалов [8, 32].

На кафедре общей химии и полимеров ОНУ имени И. И. Мечникова в течение последних десяти лет проводится систематическое исследование в области координационной химии ароил-(пиридиноил)гидразонов и биологически активных p-элементов германия и олова [34–61]. Выбор последних обусловлен возможностью генерации новых потенциальных лекарственных средств, характеризующихся синергизмом действия лиганда и комплексообразователя [37, 43, 46, 53, 62–69]. К началу наших исследований информация о комплексообразовании германия(IV) с указанными лигандами практически отсутствовала, а для олова(IV) имелись данные только о комплексах органоолова [68, 70] и соединений, полученных в апротонных средах (схема 1) [71–73].

Поэтому нами была сформулирована цель исследования: изучить реакции комплексообразования тетрахлоридов германия и олова с рассматриваемыми гидразонами в органических растворителях (метанол, ацетонитрил), сравнить их комплексообразующую способность, определить способы координации ли-

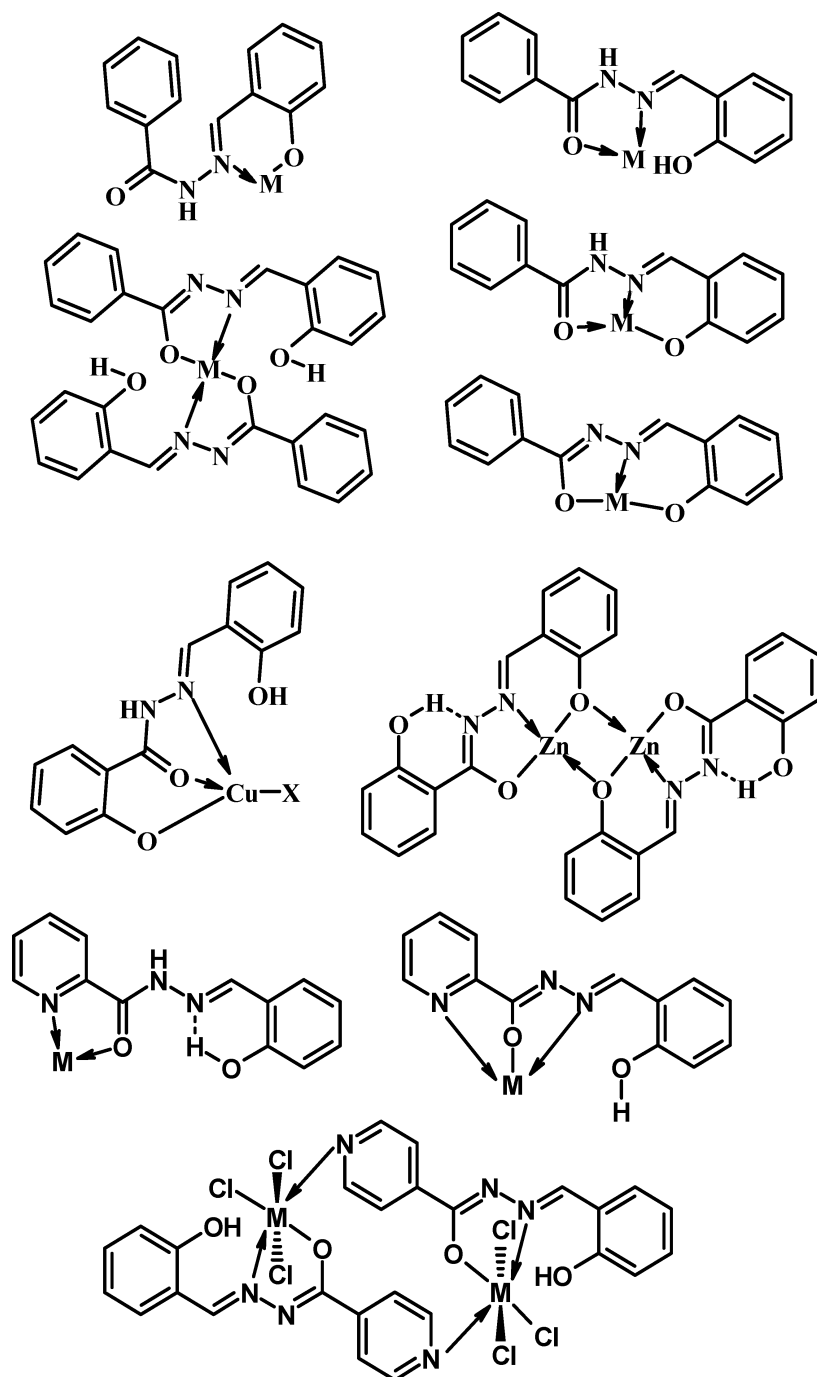


Рис. 2. Варианты связывания R-бензоил-(пиридиноил) гидразонов 2-гидроксibenзальде- гида (R=H, OH) с ионами металлов

гандов, пространственное строение образующихся комплексов, а также влияние органического растворителя на состав и свойства продуктов.

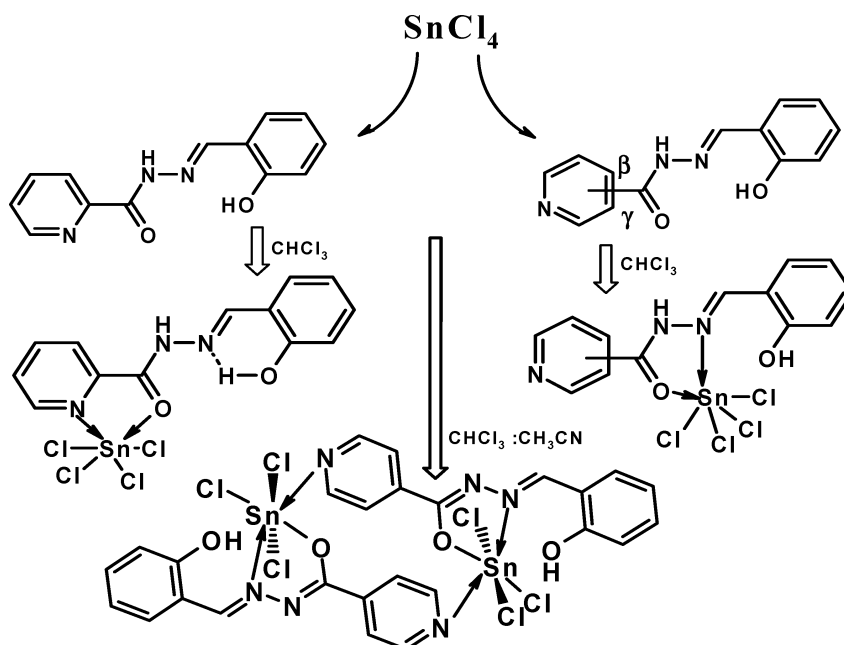


Схема 1

Предварительно реакцией конденсации по стандартным методикам [74] были получены и идентифицированы, частично в соответствии с литературными данными, исходные гидразоны [5, 6, 10, 13, 16, 21]. Следует отметить, что тетрахлориды германия и олова являются близкими по природе, физико-химическим свойствам кислотами Льюиса [75–77]. Они представляют собой тяжёлые дымящие на воздухе жидкости, склонные к гидролизу. Однако, в отличие от GeCl_4 , гидролиз SnCl_4 протекает не полностью. Часть его, по мере накопления в растворе соляной кислоты, вступает с ней во взаимодействие с образованием гексахлорооловянной кислоты [75–77]. Различия наблюдаются и в случае сольволиза этих тетрахлоридов: с германием образуются продукты замещения (алкокси), а с оловом – аддукты [78] (схема 2).

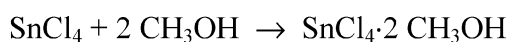
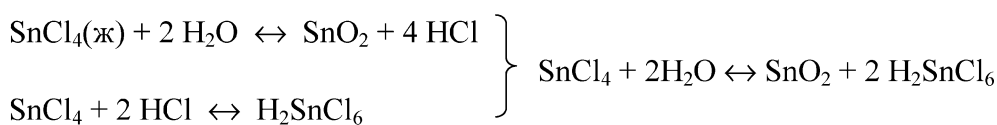
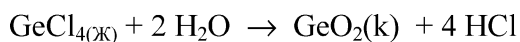


Схема 2

При исследовании взаимодействия GeCl_4 с различными 2-R-бензоил(R-HBb, R = H, OH, Cl, NO_2)гидразонами бензальдегида в метаноле было установлено, что комплексы не образуются, а в случае NH_2 -HBb и α -, β -, γ -пиридиноилгидразонов (HPb, HNb, HNb) выделяются соответствующие гидрохлориды гидразонов [40, 41]. Введение донорного заместителя (*para*- $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ – R- HBdb) в альдегидный фрагмент молекул R-HBb также не способствовало образованию комплексов Ge(IV) в метаноле.

Из ацетонитрила удалось получить только ряд оловянных комплексов с R-HBdb (R = H, OH) одинакового эквимольного состава с координационным узлом SnCl_4ON , в которых лиганд связывается с комплексообразователем бидентатно через азометиновый атом азота и кислород оксиазинной группы [59].

Исходя из теоретических предпосылок о том, что комплексообразованию должно способствовать увеличение дентатности лигандов [2], нами были выбраны в качестве лигандов те же замещенные бензоилгидразоны, но уже не бензальдегида, а 2-гидроксibenзальдегида (R-H₂Bs, R = 2-; 3-; 4-Cl-, 2-; 3-; 4- NO_2 -, 2-; 3-; 4-OH), которые способны замыкать одновременно несколько металлоциклов.

Оказалось, что независимо от заместителя и его положения в гидразидном фрагменте молекулы гидразонов с GeCl_4 образуются устойчивые бисхелаты одинакового состава Ge : L = 1:2, неэлектролиты в растворе ДМФА [79], которые характеризуются высокой термической устойчивостью: $[\text{Ge}(\text{R-Bs})_2]$, R= 2- Cl(I), 3- Cl(II), 4- Cl(III); 2- NO_2 (IV), 3- NO_2 (V), 4- NO_2 (VI); 2- OH(VII), 3- OH(VIII), 4- OH(IX) [34–36, 80]. Следует отметить, что в ряду хлор- и нитропроизводных вначале происходит плавление (при температурах 200(I), 240(II), 370(III)(↓)°C и 300(IV), 310(V), 420(VI)(↓)°C соответственно), а комплексы гидроксопроизводных плавятся с разложением: 380(VII), 360(VIII), 380(IX) (↓↑)°C.

В масс – спектрах всех комплексов присутствуют группы пиков молекулярных ионов, масса которых соответствует комплексным частицам $[\text{Ge}(\text{R-Bs})_2]^+$. При их фрагментации образуются осколочные ионы по схеме 3:

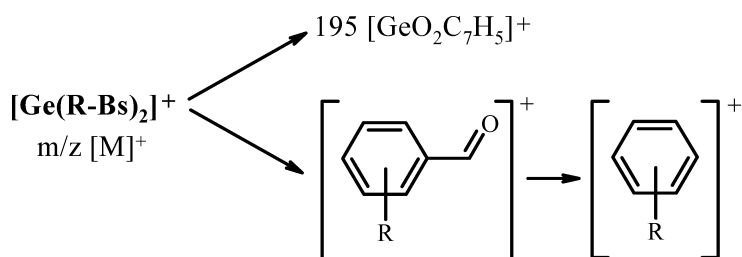


Схема 3

Полосы поглощения $\nu(\text{NH})$ и $\nu(\text{C}=\text{O})$, присутствующие в ИК спектрах гидразонов в области $3220\text{--}3170\text{ см}^{-1}$ и $1680\text{--}1660\text{ см}^{-1}$, в спектрах комплексов отсутствуют. Что касается $\nu(\text{OH})$ ($3400\text{--}3800\text{ см}^{-1}$ в гидразонах), то она сохраняется только в спектрах комплексов (VII–IX) при $3390\text{--}3380\text{ см}^{-1}$. Также происходит смещение полосы $\nu(\text{Ph} - \text{O})$ в высокочастотную область на $20\text{--}30\text{ см}^{-1}$ ($1290\text{--}1295\text{ см}^{-1}$ в гидразонах) и появляются полосы средней интенсивности, отнесенные к валентным колебаниям связей $\nu(\text{Ge} - \text{O}) = 665\text{--}675\text{ см}^{-1}$ и $\nu(\text{Ge} \leftarrow \text{N}) = 620\text{--}625\text{ см}^{-1}$ [81].

Из данных ИК спектров трудно было сделать вывод о способе координации 2-ОН-, 3-ОН-, 4-ОН- H_2Bs , для этой цели были привлечены данные спектров ЯМР на ядрах 1H и ^{13}C (табл. 1, 2).

Таблица 1
Данные спектров ЯМР 1H гидразонов $R-H_2Bs$ ($R=2-NO_2, 2-OH, 2-NH_2$)

Соединение	$\delta(OH)$, м. д., с	$\delta(NH)$, м. д., с	δ ($CH=N$), м. д., с	$H_{аром}$, м.д.	Другие сигналы
2- NO_2-H_2Bs	12,247	10,954	8,510	8,181 (1H), 7,827–7,584 (3H), 7,323 (1H), 6,936 (2H), 6,748(1H)	
2- $OH-H_2Bs$	12,034	11,772	8,686	7,881 (1H), 7,557 (1H), 7,460 (1H), 7,322 (1H), 7,006–6,910 (4H)	11,191, 1H, OH
2- NH_2-H_2Bs	11,889	11,505	8,584	7,593 (1H), 7,484 (1H), 7,299 (1H), 7,226 (1H), 6,900 (2H), 6,767 (1H), 6,593 (1H)	6,512, 2H, NH_2

Сигналы протонов альдегидной гидроксогруппы и амидной в спектрах ЯМР 1H комплексов $[Ge(R-Bs)_2]$ ($R=2-NO_2$ (IV), 2- OH(VII)) исчезают, а сигнал азометинового протона сдвигается в слабое поле до 9.365 м. д (IV) и 9.622 м. д. (VII) по сравнению с исходными гидразонами (табл. 1). Обнаруженный сигнал в спектрах 2-ОН- H_2Bs (11,191 м. д.) и соответствующего комплекса (11,127 м. д. – VII) по сравнению с другими соединениями был отнесен к сигналу ОН-группы гидразидного фрагмента.

Отсутствие координации с этой группой дополнительно было доказано сравнением спектров ЯМР ^{13}C гидроксо- и нитропроизводных. Обнаружено, что сигналы углеродов групп, участвующих в координации с германием смещаются в слабое поле (табл. 2). При этом сигналы групп гидразидного фрагмента $C-NO_2$ и $C-OH$ лигандов (147,20 м. д. и 158,918 м. д. соответственно) практически не претерпевают изменений при комплексообразовании и проявляются в спектрах комплексов в области 158,853 м. д. и 148,84 м. д.

Таблица 2
Величины химических сдвигов (δ , м. д.) в спектрах ЯМР ^{13}C

Соединение	$HC=N$	$-C=O / =C-O$	$(C_{Ar}-OH)$	$(C_{Ar}-R)$
2- $OH-H_2Bs$	148,979	164,448	157,443	158,918
$[Ge(2-OH-Bs)_2]$	160,380	166,170	161,465	158,853
2- NO_2-H_2Bs	148,326	161,668	156,505	147,20
$[Ge(2-NO_2-Bs)_2]$	161,755	163,969	161,160	148,84

Аналогия в характере ИК спектров комплексов I–IX и 1H , ^{13}C ЯМР спектров IV, VII позволили сделать вывод, что в комплексах I–IX происходит тридентатно-циклическая координация имицольной формы лиганда с замыканием двух сопряженных циклов (рис. 3). Следует отметить, что отсутствие координации с кислородом гидразидной гидроксогруппы подтверждается и полуэмпирическим квантово-химическим расчетом методом РМ 3 эффективных зарядов на предполагаемых центрах координации (рис. 4):

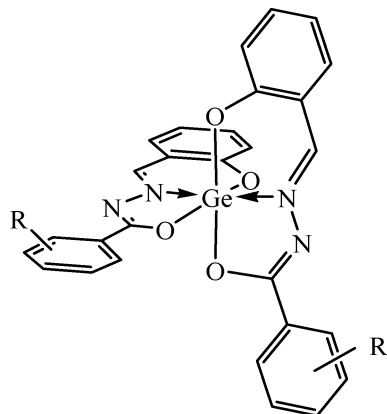


Рис. 3. Схема строения комплексов германия (IV) с R-бензоилгидразонами

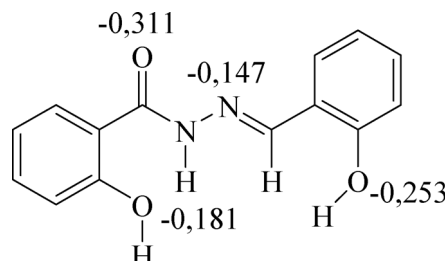


Рис. 4. Расчёт эффективных зарядов в молекуле 2-ОН-Н₂Bs

Дальнейшее исследование было проведено на примере взаимодействия GeCl_4 с аминозамещёнными бензоилгидразонами 2-гидроксibenзальдегида ($\text{R-H}_2\text{Bs}$, $\text{R} = 2-, 3-, 4-\text{NH}_2$) в метаноле [51, 80]. Полученные продукты **X–XII** в отличие от вышеописанных соединений **I–IX** содержали хлор. Их электропроводность в ДМФА соответствовала трёхионным электролитам ($\lambda = 160\text{--}170 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^2\text{моль}^{-1}$) [79].

Масс-спектры **X–XII** содержали пики иона хлороводорода с m/z 36 и комплексных ионов с m/z 580 $[\text{Ge}(\text{R-Bs})_2]^+$ ($\text{R} = 2-, 3-, 4-\text{NH}_2$). Начало разложения комплексов происходило в интервале температур $160\text{--}215^\circ\text{C}$ и сопровождалось эндо-эффектом удаления двух молей HCl . Затем комплексы были стабильны вплоть до $t \sim 360^\circ\text{C}$. Последующая деструкция и высокотемпературное выгорание органической части молекулы сопровождалось рядом эндо- и экзоэффектов при $t_{\text{max}} \sim 360\text{--}370$ ($\uparrow$), $400\text{--}415$ ($\downarrow$) и $600\text{--}630$ ($\uparrow$) с образованием GeO_2 .

Сравнительный анализ ИК спектров $2-, 3-, 4-\text{NH}_2\text{-H}_2\text{Bs}$ и соответствующих комплексов показал, что в области $3410\text{--}3390$ ($\nu(\text{OH})$), $3360\text{--}3320$ ($\nu(\text{Ar-NH}_2)$) и $3230\text{--}3170 \text{ см}^{-1}$ ($\nu(\text{NH})$) у последних была обнаружена только полоса валентных колебаний $\nu(\text{Ar-NH}_2)$ при $3340\text{--}3320 \text{ см}^{-1}$. При этом в интервале частот области $1660\text{--}1595 \text{ см}^{-1}$ исчезла полоса $\nu(\text{C=O}) = 1660\text{--}1650 \text{ см}^{-1}$, сохранилась $\sigma(\text{Ar-NH}_2) = 1620 \text{ см}^{-1}$ и появилась новая — скелетных колебаний фрагмента $>\text{C=N-N=C}<$ при $1605\text{--}1600 \text{ см}^{-1}$. Наряду с этим произошло смещение в высокочастотную область $\nu(\text{Ph-O})$ в спектрах комплексов на 20 см^{-1} (1290 см^{-1} в гидразонах) и появление новой полосы валентных колебаний $\nu(\text{Ge-O}) = 680 \text{ см}^{-1}$. Указанные изменения свидетельствуют о том, что лиганды в комплексах координируются в дважды депротонированной форме с образованием связей германия с кислородами оксиазинной и депротонированной гидроксигруппы. Это нашло подтверждение в данных, полученных методом ^1H ЯМР спектроскопии. Так, в спектре комплекса (**X**) отсутствуют сигналы протонов групп OH- , NH- и происходит смещение в слабое поле сигнала протона ($-\text{CH=N-}$)-групп, наблюдающихся в спектре гидразона $2\text{-NH}_2\text{-H}_2\text{Bs}$ (табл. 1). Особенно интересен факт смещения сигнала протонов группы Ar-NH_2 (в спектре $2\text{-NH}_2\text{-H}_2\text{Bs}$ при 6,512 м. д., а в спектре комплекса при 5,05 м. д.), вызванный обменным взаимодействием NH_3^+ с H_2O растворителя.

Из совокупности приведенных данных следовало, что валентное насыщение Ge(IV) произошло за счёт тридентатной координации двух молекул лигандов: $[\text{Ge}(\text{R}-\text{Bs}\cdot\text{HCl})_2]$, $\text{R} = 2\text{-NH}_2(\text{X})$, $3\text{-NH}_2(\text{XI})$, $4\text{-NH}_2(\text{XII})$. Таким образом, наличие ионов хлора в составе комплексов можно было объяснить только протонированием amino-группы гидразидного фрагмента хлороводородом, который присутствовал в реакционной среде вследствие сольволиза GeCl_4 по схеме 2 (стр. 8).

Удалить хлороводород и получить комплексы, содержащие лиганды не в солевой форме, удалось взаимодействием исходных (X–XII) с метанолом или этанолом. Кристалл $[\text{Ge}(2\text{-NH}_2\text{-Bs})_2]\cdot 0,5\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, полученный таким образом на основе комплекса (X) был подвергнут PCA (рис. 5, 6) [48, 80]. В его октаэдрическом координационном полиэдре $\{\text{GeO}_4\text{N}_2\}$ длина связи $\text{Ge}-\text{O}(1)$ -окси (1,868 Å) на 0,032 Å короче, чем $\text{Ge}-\text{O}(2)$ -оксиазин (1,900 Å). Связи в оксиазиновом фрагменте $\text{O}(2)-\text{C}(8)-\text{N}(2)$ выровнены по длине из-за вовлечения кислорода $\text{O}(2)$ в координацию, а связь $\text{C}(8)-\text{N}(2)$, равная 1,332 Å, длиннее азометиновой $\text{N}(1)-\text{C}(1)$ (1,249 Å) (рис. 5).

Образующаяся внутримолекулярная водородная связь $\text{N}(3)-\text{H}(3\text{B})\dots\text{N}(2)$ (расстояние $\text{H}(3\text{B})\dots\text{N}(2)$ 2,03 Å) и угол $\text{N}(3)-\text{H}(3\text{B})-\text{N}(2)$ 131° определяет ориентацию лигандов во внутренней сфере и объединяет фрагменты их молекул с пятичленной системой, которая «перегнута» по связи $\text{N}(2)-\text{C}(8)$ на 14,9°.

В структуре молекулы $\text{Ge}(2\text{-NH}_2\text{-Bs})_2$ объединяются в слои за счет межмолекулярной водородной связи окси-группы $\text{O}(1)$ одной молекулы с водородом amino-группы $\text{H}(3\text{A})-\text{N}(3)$ другой (расстояние $\text{H}(3\text{A})\dots\text{O}(1)$ равно 2,24 Å, угол $\text{O}(1)-\text{H}(3\text{A})-\text{N}(3)$ 160(3)°). В каждом слое образуются достаточно объемные четырехугольные полости, в которых располагаются разупорядоченные сольватные молекулы спирта без специфических контактов с молекулами $[\text{Ge}(2\text{-NH}_2\text{-Bs})_2]$ (рис. 6).

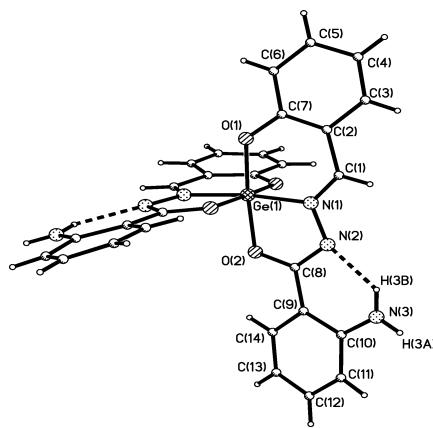


Рис. 5. Строение комплексной молекулы $[\text{Ge}(2\text{-NH}_2\text{-Bs})_2]$

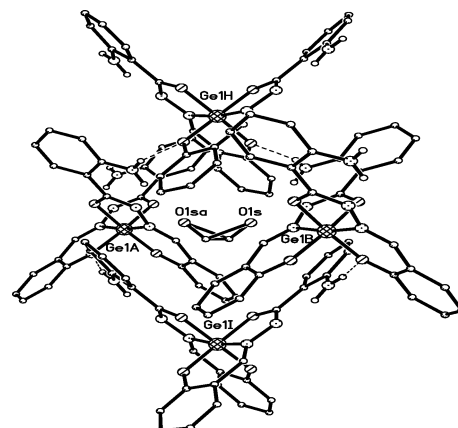


Рис. 6. Строение слоёв молекул $[\text{Ge}(2\text{-NH}_2\text{-Bs})_2]\cdot 0,5\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

Следует отметить, что ПМР спектры $[\text{Ge}(2\text{-NH}_2\text{-Bs}\cdot\text{HCl})_2](\text{X})$ и $[\text{Ge}(2\text{-NH}_2\text{-Bs})_2]$ отличаются только в области сигналов протонов группы $\text{Ar}-\text{NH}_2$ – в спектре последнего они смещаются в сильное поле по сравнению с гидразоном и участвуют в обменном взаимодействии с протонами ароматического кольца.

Итак, во всех рассмотренных комплексах (I–XII) заместители в гидразидном фрагменте не участвуют в координации с германием и не оказывают влияния на состав комплексов, а также на форму и способ координации лиганда. Только в случае amino-замещенных происходит протонирование amino-группы.

Для сравнения комплексообразующей способности GeCl_4 и SnCl_4 по отношению к рассматриваемым лигандам нами был выбран 2-аминобензоилгидразон 2-гидроксibenзальдегида, т. к. структура его комплекса с германием была установлена. В аналогичных условиях при взаимодействии SnCl_4 с указанным гидразоном в метаноле в отличие от германия было получено два продукта: первый представлял собой органическое соединение (рис. 7) ($m/z = 359$ $[\text{M}]^+ = [\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_3]^+$), второй продукт – это комплекс $[\text{SnCl}_3(2\text{-NH}_2\text{-Bs}\cdot\text{H})]\cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ (XIII) (рис. 8), в котором молярное соотношение $\text{Sn} : \text{L}$ составило 1 : 1, а не 1 : 2, как в случае комплексов германия (X–XII). Структуры этих соединений были доказаны PCA [59].

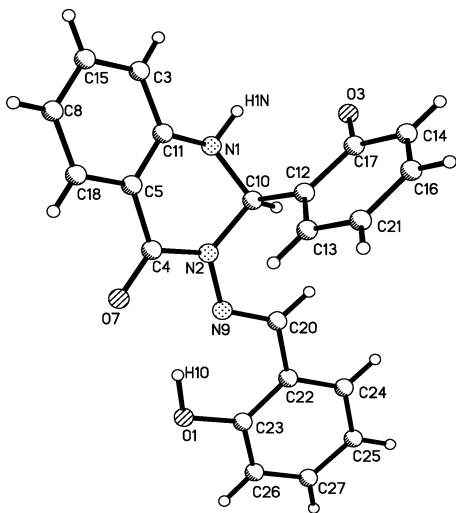


Рис. 7. Строение молекулы валового состава $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_3$

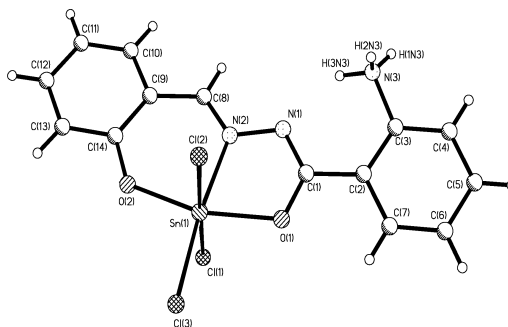


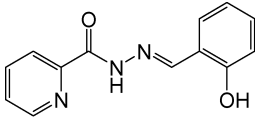
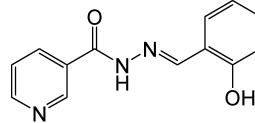
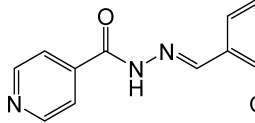
Рис. 8. Длины связей и строение комплексной молекулы $[\text{SnCl}_3(2\text{-NH}_2\text{-Bs}\cdot\text{H})]$ в составе (XIII)

Установлено, что в комплексах X, XIII реализуется одинаковая тридентатноциклическая координация енольной формы гидразона, однако дополнение координационного числа комплексообразователя до шести происходит в случае олова (XIII), в отличие от германия (X), за счет трех хлоридных ионов. Длины связей в октаэдрическом полиэдре олова равны: $\text{Sn}-\text{Cl}(1)_{\text{акс}} = 2,427 \text{ \AA}$, $\text{Sn}-\text{Cl}(2)_{\text{акс}} = 2,439 \text{ \AA}$, $\text{Sn}-\text{Cl}(3)_{\text{экват}} = 2,352 \text{ \AA}$, $\text{Sn}-\text{O}(1) = 2,077 \text{ \AA}$, $\text{Sn}-\text{O}(2) = 2,014 \text{ \AA}$, $\text{Sn}-\text{N}(2) = 2,150 \text{ \AA}$. При этом отрицательный заряд, сосредоточенный на его координационном узле компенсируется положительным протонированной аминогруппы гидразона, не связанной с оловом. Протоны аминогруппы участвуют в образовании водородных связей: одной внутримолекулярной (с иминным атомом азота) и двумя межмолекулярными (с кислородами сольватных молекул метанола). Последние выполняют роль мостиков, что обуславливает слоистую кристаллическую структуру.

Дальнейшее сравнение комплексообразующей способности GeCl_4 и SnCl_4 было осуществлено на примере их взаимодействия с пиридиноилгидразонами 2-гидроксibenзальдегида (H_2Ls : α – H_2Ps , β – H_2Ns , γ – H_2Is) в метаноле [39, 40, 45, 50, 52, 57, 59]. В табл. 3 приведена информация о составах полученных комплексов **XIV–XXI**, типе их электролитической диссоциации и поведении под действием электронного удара.

Таблица 3

Физико-химическая характеристика комплексов **XIV–XXI**

		
H_2Ps	H_2Ns	H_2Is
$[\text{GeCl}_2(\text{Ps} \cdot \text{HCl}) \cdot \text{CH}_3\text{OH}](\text{XIV})$ 36 $[\text{HCl}]^+$ 383 $[\text{GeCl}_2(\text{Ps})]^+$ $\lambda_{\text{ДМФА}} = 216,0$	$[\text{GeCl}_2(\text{Ns} \cdot \text{HCl}) \cdot \text{CH}_3\text{OH}](\text{XVI})$ 36 $[\text{HCl}]^+$ 383 $[\text{GeCl}_2(\text{Ns})]^+$ $\lambda_{\text{ДМФА}} = 220,0$	
$[\text{Ge}(\text{Ps} \cdot \text{HCl})_2](\text{XV})$ 36 $[\text{HCl}]^+$ 552 $[\text{Ge}(\text{Ps})_2]^+$ $\lambda_{\text{ДМФА}} = 165,0$	$[\text{Ge}(\text{Ns} \cdot \text{HCl})_2](\text{XVII})$ 36 $[\text{HCl}]^+$ 552 $[\text{Ge}(\text{Ns})_2]^+$ $\lambda_{\text{ДМФА}} = 158,0$	$[\text{Ge}(\text{Is} \cdot \text{HCl})_2](\text{XVIII})$ 36 $[\text{HCl}]^+$ 552 $[\text{Ge}(\text{Is})_2]^+$ $\lambda_{\text{ДМФА}} = 170,0$
$[\text{SnCl}_3(\text{Ps} \cdot \text{H})](\text{XIX})$ 36 $[\text{HCl}]^+$ 429 $[\text{SnCl}_2(\text{Ps})]^+$ $\lambda_{\text{ДМФА}} = 39,5$	$[\text{SnCl}_3(\text{Ns} \cdot \text{H})](\text{XX})$ 36 $[\text{HCl}]^+$ 429 $[\text{SnCl}_2(\text{Ns})]^+$ $\lambda_{\text{ДМФА}} = 38,2$	$[\text{SnCl}_3(\text{Is} \cdot \text{H})](\text{XXI})$ 36 $[\text{HCl}]^+$ 429 $[\text{SnCl}_2(\text{Is})]^+$ $\lambda_{\text{ДМФА}} = 39,0$

Из таблицы видно, что в зависимости от положения гетероциклического азота с германием образуются комплексы разного состава: 1 : 1 и 1 : 2 для пиколиноил- и никотиноилгидразонов (**XIV–XVII**) и только 1 : 2 для изоникотиноилгидразона (**XVIII**) [80]. В случае олова образуются только комплексы одинакового эквимольного состава – (**XIX–XXI**). При этом оказалось, что в электронных спектрах всех комплексов, по сравнению с гидразонами, наблюдается однотипный bathochromic shift всех полос, в том числе обусловленных переносом заряда внутрелигандных переходов $\pi \rightarrow \pi^*$ азометиновой связи (300–400 нм [82]), что свидетельствует об одинаковом перераспределении электронной плотности в молекулах лигандов при координации.

В масс-спектрах эквимольных комплексов **XIV**, **XVI** и **XIX–XXI**, в отличие от бисхелатов **XV**, **XVII**, **XVIII** отсутствовали молекулярные ионы, но были обнаружены – 36 $[\text{HCl}]^+$ и металлсодержащих частиц $[\text{MCl}_2(\text{Ls})]^+$ ($\text{M} = \text{Ge}, \text{Sn}$). Однако, при этом оказалось, что эквимольные комплексы германия и олова резко отличаются по свойствам.

Оловянные **XIX–XXI** — неэлектролиты в растворе ДМФА, устойчивые к сольволизу, хлоридные ионы входят во внутреннюю координационную сферу. В отличие от них для германиевых комплексов **XIV**, **XVI** наблюдался рост электропроводности во времени до значений λ , характерных для четырехионных электролитов [79]. Начальная стадия термолитиза этих комплексов одинаковая — дегидрохлорирование, но в случае олова оно происходит при значительно более высоких температурах. Затем оловянные комплексы устойчивы до $t = 380^\circ\text{C}$, а для германиевых уже в интервале $190\text{--}250^\circ\text{C}$ начинается ступенчатая окислительная деструкция.

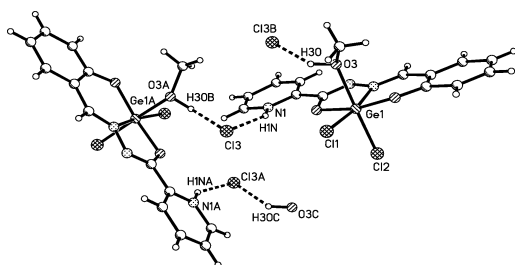
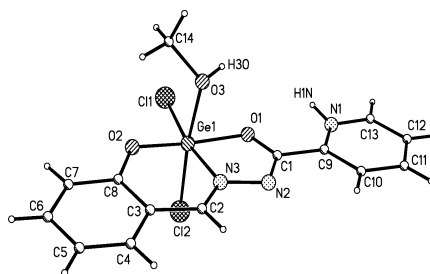
Таблица 4

Полосы поглощения в электронных спектрах H_2Ps и соответствующих комплексов

Соединение	$\lambda_{\max}$, нм ($\epsilon \cdot 10^{-3}$) полос		
	пиридинамида	салицилальдимида	
H_2Ps	295,0 (29,2)	305,0 (28,5)	350,0 (21,5)
$[GeCl_2(Ps \cdot HCl) \cdot CH_3OH](XIV)$	326,2 (22,8)	341,0 (23,1)	400,0 (10,1)
$[Ge(Ps \cdot HCl)_2](XV)$	326,0 (24,7)	341,7 (23,0)	401,3 (17,5)
$[SnCl_3(Ps \cdot H)](XIX)$	323,3(6,45)	336,4(5,8)	394 (10,5)

Окончательный вывод о различии в строении (XIV, XVI) и (XIX–XXI) был сделан в результате сравнения структур комплексов германия и олова с пиколиноилгидразоном салицилового альдегида. Кристаллы сольватированного метанолом комплекса германия $[GeCl_2(CH_3OH)(Ps \cdot HCl)] \cdot 0,5CH_3OH$ (XIV), относятся к ионному типу и состоят из изолированных катионов $(GeCl_2(CH_3OH)(Ps \cdot H))^+$, анионов Cl^- и разупорядоченных молекул метанола (рис. 9).

Координация атома Ge октаэдрическая – $\{GeCl_2O_3N\}$. В плоскости: Cl(1), O(1)-пиколинового остатка, N(3) азометиновой группы и O(2) салицилового остатка; аксиально расположены: O(3) молекулы метанола и Cl(2). Аксиальные связи длиннее аналогичных экваториальных (рис. 10). Трициклическая система плоская (в пределах $\pm 0,038 \text{ \AA}$) и копланарна с Ру-кольцом (двугранный угол $4,4^\circ$). Двойные связи в системе $-C(2)=N(3)-N(2)=C(1)-O(1)$ локализованы и равны $1,291$ и $1,276 \text{ \AA}$, а длина $C(1)-O(1)=1,306 \text{ \AA}$, значительно больше стандартного значения $d(C=O)=1,265 \text{ \AA}$, что соответствует имидольной форме координированного лиганда.

Рис. 9. Внутримолекулярные контакты комплексных частиц $\{(GeCl_2(CH_3OH)(Ps \cdot H))^+ Cl^-\}_n$ Рис. 10. Строение катиона $(GeCl_2(CH_3OH)(Ps \cdot H))^+$

В отличие от германиевого, координационный полиэдр соответствующего оловянного комплекса (XIX) формируется за счет трёх хлорид-ионов, азометинового атома азота N(3) и двух кислорода – оксиазинной O(1) и депротонированной гидроксигрупп O(2) лиганда. Реализуется искаженный октаэдр. Аксиальные связи Sn(1)-Cl(1) и Sn(1)-Cl(3) длиннее экваториальных (рис. 11). Следует отметить, что длина связи N-N ($1,388 \text{ \AA}$) в (XIX) меньше как стандартного значения $N(sp^2)-N(sp^3) = 1,401 \text{ \AA}$, так и её длины в аналогичном комплексе германия (XIV) ($1,404 \text{ \AA}$). При этом произошло удлинение связи $C(6) = N(2)$ ($1,307 \text{ \AA}$) фрагмента $N(2) = C(6)-O(1)$ по сравнению с азометиновой связью ($d(N(3)-C(7)) = 1,287 \text{ \AA}$). В целом длины связей в оксиазиновом фрагменте также соответствуют имидоль-

ной форме координируемого лиганда. Отрицательный заряд, сосредоточенный на координационном узле олова, компенсируется катионной формой лиганда, образование которой происходит в результате протонирования гетероциклического атома азота N(1). Наличие этого протона обуславливает образование водородной связи с сольватированной молекулой метанола CO(1s).

Sn(1)-O(1)	2,123 Å
Sn(1)-O(2)	2,028 Å
Sn(1)-N(3)	2,147 Å
Sn(1)-Cl(2)	2,364 Å
Sn(1)-Cl(3)	2,386 Å
Sn(1)-Cl(1)	2,447 Å

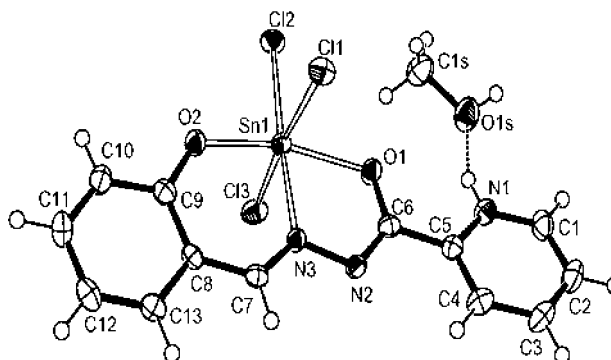


Рис. 11. Строение $[\text{SnCl}_3(\text{Ps}\cdot\text{H})] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (XIX) и длины связей в координационном узле

Итак, общим для рассмотренных комплексов германия и олова является одинаковая тридентатная координация протонированного по N(Py) гидразона, но различная, как показано выше, компенсация возникающего при этом положительного заряда, что, видимо, обусловлено меньшей склонностью SnCl_4 по сравнению с GeCl_4 к сольволизу в метаноле. С учётом полученных структурных данных для этих комплексов различный механизм их дегидрохлорирования может быть представлен следующей схемой 4:

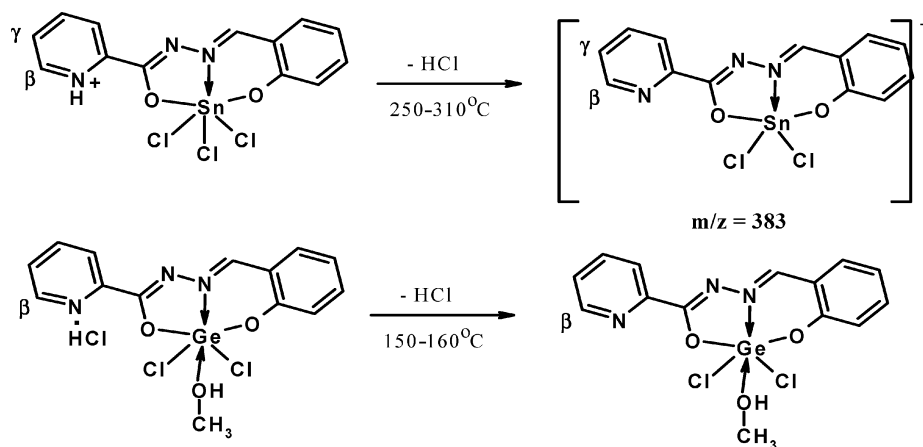


Схема 4

Влияние альдегидного фрагмента молекулы гидразона на состав и строение образующихся соединений было прослежено в результате исследования комплексообразования GeCl_4 и SnCl_4 с пиридинойгидразонами 2-гидрокси-1-нафталальдегида (H_2Lnf : α – H_2Pnf , β – H_2Nnf , γ – H_2Inf) в метаноле и ацетонитриле [40, 55–61].

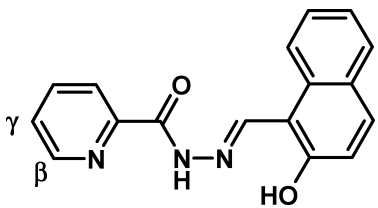
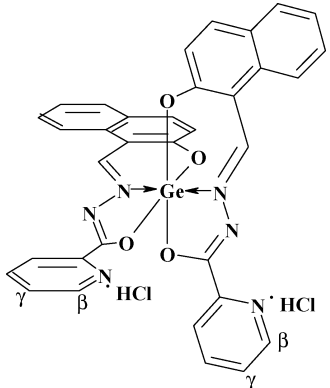
Вначале из метанола были выделены комплексы германия $[\text{Ge}(\text{Pnf}\cdot\text{HCl})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (XXII), $[\text{Ge}(\text{Nnf}\cdot\text{HCl})_2]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (XXIII), $[\text{Ge}(\text{Inf}\cdot\text{HCl})_2]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (XXIV). Они по мольному соотношению $\text{Ge} : \text{L}$ отличались от соответствующих комплексов (XIV, XVI) с гидразонами салицилового альдегида [39, 50], что, вероятно, обусловлено различными стерическими напряжениями, возникающими при размещении донорных атомов этих лигандов по вершинам полиэдра германия. Комплексы (XXII–XXIV) представляют собой трехионные электролиты. Их термолиз протекал однотипно многостадийно: дегидратация (в интервале температур $\sim 50\text{--}150^\circ\text{C}$), дегидрохлорирование ($\sim 130\text{--}300^\circ\text{C}$), а затем интервал стабильности вплоть до $430\text{--}440^\circ\text{C}$. В итоге – окислительная термодеструкция с образованием конечного продукта GeO_2 .

Комплексы устойчивы под действием электронного удара. В их масс-спектрах были обнаружены пики хлороводорода с m/z 36 и комплексных ионов с m/z $652[\text{Ge}(\text{Lnf})_2]^+$. Координация лигандов в них была установлена методами спектроскопии ИК и ^1H ЯМР. Так, в ИК-спектрах (XXII–XXIV) отсутствовали полосы $\nu(\text{OH})$, $\nu(\text{NH})$ и $\nu(\text{C}=\text{O})$ (в спектрах гидразонов $3390\text{--}3360$, $3240\text{--}3180$ и $1680\text{--}1640\text{ см}^{-1}$ соответственно), произошло смещение полосы деформационных колебаний пиридинового кольца в высокочастотную область на $10\text{--}15\text{ см}^{-1}$ (в гидразонах $\delta_{\text{py}} = 995\text{--}990$, $410\text{--}400\text{ см}^{-1}$). При этом было обнаружено появление новых полос $\nu(\text{Ge}\text{--}\text{O}) \sim 670\text{--}680\text{ см}^{-1}$, $\nu(\text{Ge}\text{--}\text{N}) \sim 620\text{--}640\text{ см}^{-1}$. В их ПМР-спектрах зафиксированы, по сравнению с лигандами (табл. 5), следующие различия: смещение в слабое поле сигнала протона ($\text{N}=\text{CH}$)-группы на $0,6\text{--}1,2\text{ м. д.}$ и исчезновение сигналов протонов групп $\text{Ar}\text{--}\text{OH}$ и $\text{NH}\text{--}\text{C}=\text{O}$.

Такие изменения в спектрах (XXII–XXIV) по сравнению с лигандами соответствуют их протонированной по азоту пиридинового кольца форме, координированной тридентатно циклически через азометиновый атом азота и кислорода оксиазинной и оксигрупп.

Таблица 5

Величины химических сдвигов (δ , м. д.) сигналов протонов функциональных групп в спектрах ЯМР ^1H гидразонов и комплексов XXII–XXIV

					
Гидразоны	$\delta(\text{OH})$	$\delta(\text{NH})$	$\delta(\text{CH}=\text{N})$	Комплексы	$\delta(\text{CH}=\text{N})$
$\alpha\text{-(H}_2\text{Pnf)}$	13,28	12,8	10,15	XXII	10,53
$\beta\text{-(H}_2\text{Nnf)}$	13,05	12,59	9,83	XXIII	10,25
$\gamma\text{-(H}_2\text{Inf)}$	13,0	12,64	9,84	XXIV	10,57

В результате РСА комплекса с изоникотиноилгидразоном — $[\text{Ge}(\text{Inf}\cdot\text{HCl})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (XIV), была подтверждена описанная ONO-координация [58]. В данной структуре атом германия координирован двумя тридентатными органическими лигандами (рис. 12, 13). Координационный полиэдр германия представляет собой немного искаженный октаэдр: четыре аксиальные связи с атомами кислорода и две экваториальные с атомами азота, которые, по всей видимости, можно рассматривать как гипервалентные.

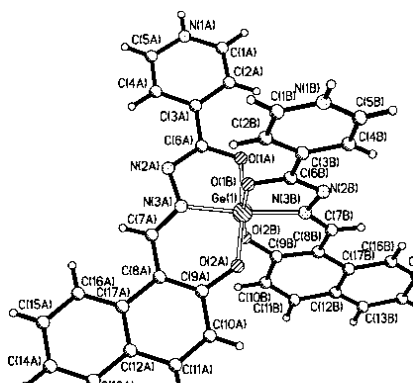


Рис. 12. Строение молекулы $[\text{Ge}(\text{Inf}\cdot\text{H})_2]$ в комплексе $[\text{Ge}(\text{Inf}\cdot\text{HCl})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

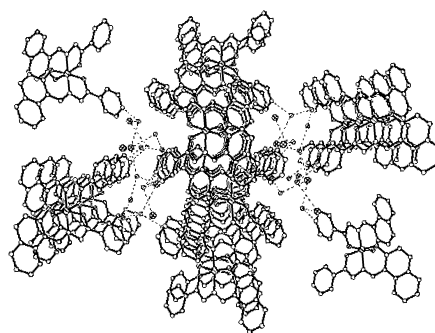


Рис. 13. Кристаллическая структура комплекса $[\text{Ge}(\text{Inf}\cdot\text{HCl})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Связи атома германия с атомами кислорода O(1) и O(2) не эквивалентны. Так, наблюдается удлинение связей $\text{Ge}(1\text{A})\text{--O}(1\text{A})$ до 1,902(2) Å и $\text{Ge}(1)\text{--O}(1\text{B})$ до 1,904(2) Å по сравнению с $\text{Ge}(1)\text{--O}(2\text{A}) = 1,848(2)$ Å и $\text{Ge}(1)\text{--O}(2\text{B}) = 1,856(2)$ Å, которое сопровождается укорочением связей O(1A)–C(6A) до 1,319(3) Å и O(1B)–C(6B), 1,311(4) Å по сравнению с O(2A)–C(9A) = 1,333(3) Å и O(2B)–C(9B) = 1,323(4) Å.

Пятичленные циклы $\text{Ge}(1)\text{--O}(1)\text{--C}(6)\text{--N}(3)\text{--N}(2)$ плоские, а шестичленные — $\text{Ge}(1)\text{--N}(3)\text{--C}(7)\text{--C}(8)\text{--C}(9)\text{--O}(2)$ находятся в конформации уплощенная софа. Также наблюдается значительное разуплощение нафталинового фрагмента, видимо, из-за сильно укороченного внутримолекулярного контакта $\text{H}(7)\dots\text{H}(16)$ 1,98 Å (A), 2,01 Å (B) (сумма вандерваальсовых радиусов 2,32 Å). Лиганды протонированы по атому азота пиридинового цикла.

В кристаллах молекулы комплекса образуют сетки, в полостях между которыми находятся молекулы воды и анионы хлора, которые связаны между собой и с лигандами водородными связями (рис. 13).

В дальнейшем оказалось, что продукты взаимодействия GeCl_4 с R-бензоил- (R = 2- Cl-, -NO₂, -OH, -NH₂) и пиридиноилгидразонами 2-гидроксibenз-(1-нафт)альдегидов, выделенные из ацетонитрила и охарактеризованные совокупностью физико-химических методов исследования, идентичны комплексам германия, ранее полученным с данными лигандами в метаноле.

В продолжение этих исследований нами варьированием условий синтеза: температура, время, концентрация компонентов, растворители (метанол, ацетонитрил) были получены и охарактеризованы физико-химическими методами ряд комплексов олова (XXV–XXVII) с гидразонами 2-гидрокси-1-нафталальдегида (H_2Lnf) (схема 5) [57, 59–61].

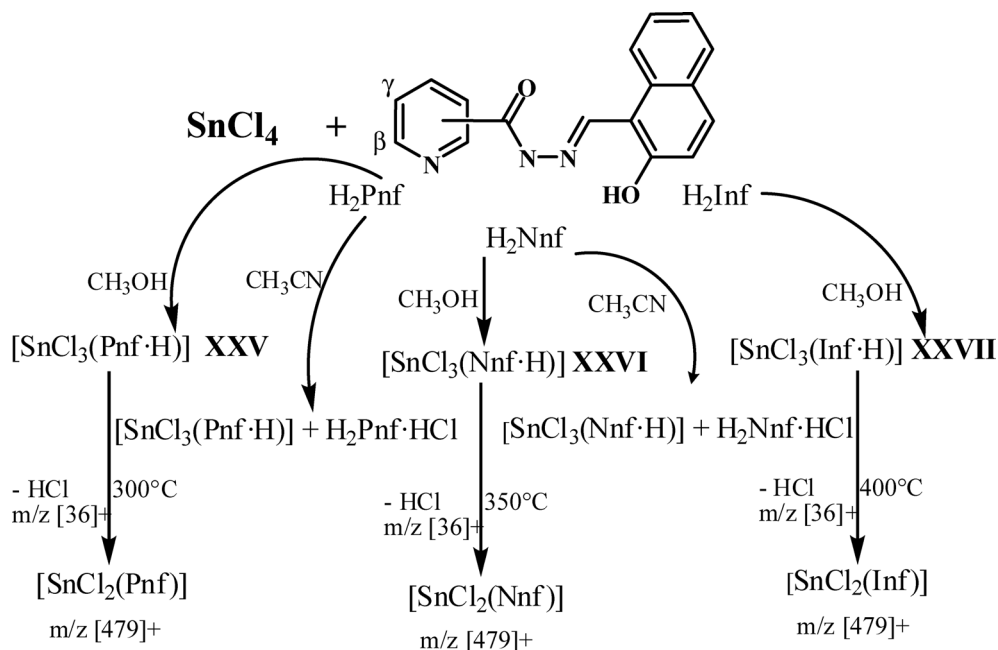


Схема 5

Как видно из схемы, комплексы, выделенные из метанола по составу и форме лиганда практически идентичны, полученным в аналогичных условиях комплексам олова с гидразонами 2-гидроксibenзальдегида (XIX–XXI). Комплексы с α -, β -пиридиноилгидразонами идентичные с XXV, XXVI были выделены также из ацетонитрила.

В (XXV–XXVII), что показано на примере PCA комплекса с α -пиридиноилгидразоном $[\text{SnCl}_3(\text{Pnf} \cdot \text{H})] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (рис. 14), наблюдается тот же, что и в (XIX–XXI) координационный узел $\{\text{SnCl}_3\text{NO}_2\}$, искаженный октаэдр, протонированный азот гетероцикла, протон которого связан водородной связью с сольватной молекулой метанола, а также имидольная форма лиганда, координированная тридентатноциклически через азометиновый атом азота и кислороды оксиазинной и окси-групп.

Комплексы (XXV–XXVII) оказались устойчивы в ДМФА. При их перекристаллизации из смеси метанол : ДМФА = 1: 3 были получены диметилформаидные сольваты тех же комплексных молекул, что показано на примере PCA $[\text{SnCl}_3(\text{Nnf} \cdot \text{H})] \cdot 2\text{ДМФА}$ (рис. 15).

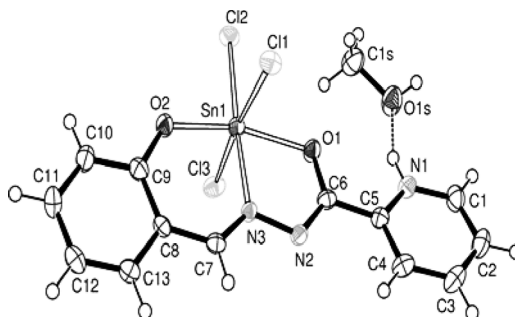
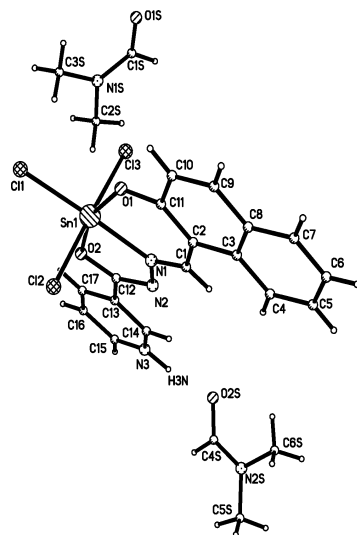
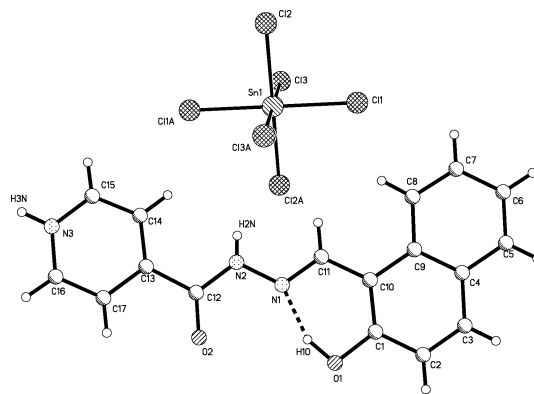


Рис. 14. Кристаллическая структура $[\text{SnCl}_3(\text{Pnf} \cdot \text{H})] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$

Рис. 15. Кристаллическая структура $[\text{SnCl}_3(\text{Nnf-H})] \cdot 2\text{ДМФА}$ Рис. 16. Фрагмент структуры $[\text{H}_2\text{Inf-H}]_2[\text{SnCl}_6]$

Неожиданный результат был получен при изучении комплексообразования SnCl_4 в ацетонитриле с изоникотиноилгидразоном: было выделено два продукта, один из которых хлористоводородная соль $\text{H}_2\text{Inf} \cdot \text{HCl}$, а второй комплекс катион-анионного типа $[\text{H}_2\text{Inf-H}]_2[\text{SnCl}_6]$ (XXVIII) – ониеовое соединение кислоты H_2SnCl_6 , в котором катион представляет собой протонированную по атому азота гетероцикла молекулу лиганда с внутримолекулярной водородной связью в ари-альдиминовом фрагменте (рис. 16). Этот же комплекс был получен в качестве единственного продукта из смеси растворителей метанол : ацетонитрил = 1 : 1.

Наряду с физико-химическими исследованиями совместно с кафедрой микробиологии ОНУ имени И. И. Мечникова проводится скрининг впервые синтезируемых комплексов на проявляемую ими биологическую активность. Изучено влияние комплексов германия $[\text{Ge}(\text{R-Bs})_2]$ (I–IX) с R-замещёнными бензоил-гидразонами 2-гидроксibenзальдегида ($\text{R-H}_2\text{Bs}$, $\text{R} = 2\text{-}, 3\text{-}, 4\text{-Cl-}; 2\text{-}, 3\text{-}, 4\text{-NO}_2\text{-}; 2\text{-}, 3\text{-}, 4\text{-OH}$) на экссудативное воспаление, которое вызвано у беспородных мышей различными флогогенными агентами [37, 43, 46, 53, 80]. Для комплексов хлор-, гидроксид- и нитропроизводных получены соответствующие ряды активности: $3\text{- Cl(II)} > 2\text{- Cl(I)} > 4\text{- Cl(III)}$; $4\text{- NO}_2\text{(VI)} > 3\text{- NO}_2\text{(V)} > 2\text{- NO}_2\text{(IV)}$; $2\text{- OH(IX)} > 4\text{- OH(VIII)} > 3\text{- OH(VII)}$.

В настоящее время начаты исследования антимикробной активности никотиноил-(изоникотиноил)гидразонов 2-гидроксibenз-(-1-нафт)альдегидов и комплексов на их основе: $[\text{SnCl}_3(\text{Ns-H})]$ (XX), $[\text{SnCl}_3(\text{Is-H})]$ (XXI) и $[\text{SnCl}_3(\text{Nnf-H})]$ (XXVI), $[\text{SnCl}_3(\text{Inf-H})]$ (XXVII) и $[\text{H}_2\text{Inf-H}]_2[\text{SnCl}_6]$ (XXVIII), а также $[\text{Ge}(\text{Ns})_2]$ (XXIX), $[\text{Ge}(\text{Is})_2]$ (XXX), $[\text{Ge}(\text{Nnf})_2]$ (XXXI), $[\text{Ge}(\text{Inf})_2]$ (XXXII), полученных кипячением в воде соединений (VII, XVIII, XXII, XXIV) с гидрохлоридной формой лиганда, на штаммах бактерий *Staphylococcus aureus* ATCC 25923, *Bacillus subtilis* ATCC 6633, *Micrococcus luteus* ATCC 4698, *Escherichia coli* ATCC 25922, *Proteus vulgaris* ATCC 6896 и *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 27853, рекомендованных как стандартные для исследования антимикробной активности веществ.

К основным выводам можно отнести:

- изученные гидразоны в полученных комплексах германия и олова связываются с комплексообразователем тридентатно-циклически через азометиновый атом азота и кислороды оксиазинной и окси-групп; при наличии в гидразидном фрагменте молекулы вакантного донорного атома азота лиганды координируются в протонированной форме; возникающий при этом положительный заряд компенсируется отрицательным, сосредоточенным на атоме олова, а в случае комплексов германия — анионом Cl^- : $[\text{SnCl}_3(\text{Ls}\cdot\text{H})]$, $[\text{GeCl}_2(\text{CH}_3\text{OH})(\text{Ls}\cdot\text{HCl})]$;
 - независимо от заместителя в гидразидном фрагменте R-бензоилгидразонов 2-гидроксibenз(-1-нафт)альдегидов ($\text{R} = \text{H}$, 2-OH, 2- NO_2 , 2-Cl) в спиртовой среде с GeCl_4 образуются бисхелаты одинакового состава $[\text{Ge}(\text{R}\cdot\text{Bs})_2]$ и $[\text{Ge}(\text{R}\cdot\text{Bnf})_2]$; в случае $\text{R} = 2\text{-NH}_2$ — трёхионные электролиты, $[\text{Ge}(2\text{NH}_2\cdot\text{Bs}\cdot\text{HCl})_2]$ и $[\text{Ge}(2\text{NH}_2\cdot\text{Bnf}\cdot\text{HCl})_2]$;
 - взаимодействии SnCl_4 с $2\text{NH}_2\text{-H}_2\text{Bs}$ и $2\text{NH}_2\text{-H}_2\text{Bnf}$, в отличие от GeCl_4 , приводит к образованию смешаннолигандных комплексов эквимольного состава — $[\text{SnCl}_3(2\text{NH}_2\cdot\text{Bs}\cdot\text{H})]\cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$, $[\text{SnCl}_3(2\text{NH}_2\cdot\text{Bnf}\cdot\text{H})]\cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$;
 - с пиридиноилгидразонами 2-гидроксibenзальдегида (α -, β -, γ - H_2Ls) в зависимости от положения гетероциклического азота с GeCl_4 в метаноле образуются комплексы разного состава: для α -, β — $[\text{GeCl}_2(\text{CH}_3\text{OH})(\text{Ls}\cdot\text{HCl})]\cdot n\text{CH}_3\text{OH}$ и $[\text{Ge}(\text{Ls}\cdot\text{HCl})_2]$, а для γ - H_2Ls — только бисхелат $[\text{Ge}(\gamma\text{-Ls}\cdot\text{HCl})_2]$; комплексы такого же состава независимо от положения атома азота гетероцикла образуются в случае пиридиноилгидразонов 2-гидрокси-1-нафтальдегида (H_2Lnf) — $[\text{Ge}(\text{Lnf}\cdot\text{HCl})_2]$;
 - с SnCl_4 рассмотренные пиридиноилгидразоны реагируют в метаноле с образованием эквимольных комплексов $[\text{SnCl}_3(\text{Ls}\cdot\text{H})]$ и $[\text{SnCl}_3(\text{Lnf}\cdot\text{H})]$; добавление к спиртовой среде ацетонитрила (1 : 1) только в случае γ - H_2Lnf приводит к изменению состава продукта реакции — образуется октаэдрический гексахлоростаннат с органическим катионом $[\gamma\text{-H}_2\text{Lnf}\cdot\text{H}]_2[\text{SnCl}_6]$;
 - координационный полиэдр в изученных комплексах германия и олова независимо от их состава представляет собой искаженный октаэдр, который превращается в тригональную бипирамиду при дегидрохлорировании эквимольных комплексов олова с пиколиноил-(никотиноил)гидразонами, что не характерно для германия;
 - Обнаружено, что противовоспалительное действие комплексов германия (I–IX) одинакового качественного и количественного состава меняется в зависимости от положения в их молекулах заместителей, ответственных за фармакологическое действие. По эффективности их можно отнести к потенциальным перспективным противовоспалительным препаратам;
 - Установлено, что комплексы олова и германия характеризуются высокой противомикробной активностью по отношению к штаммам бактерий *Escherichia coli ATCC 25922*, *Proteus vulgaris ATCC 6896* и *Pseudomonas aeruginosa ATCC 27853*.
- Можно констатировать, что накопленный экспериментальный материал по составу, структуре, физико-химическим свойствам и биологической активности ряда рассматриваемых координационных соединений германия(IV) и олова(IV) свидетельствуют о перспективности дальнейших исследований в этом направлении. Хотелось отметить, что совместная деятельность химиков, биологов, медиков, фармацевтов, экологов на базе современных методов исследования координационных соединений является залогом успеха этой области науки.

Литература

1. Кутаев Ю. П., Бузыкин Б. И. Гидразоны. — М.: Наука, 1974. — 416 с.
2. Комплексы переходных металлов с гидразонами / В. А. Коган, В. В. Зеленцов, Г. М. Ларин, В. В. Луков; Под ред. А. Ю. Цивадзе. — М.: Наука, 1990. — 109 с.
3. Dutta R. L., Hossain Md., Munkir Coordination chemistry. Chemistry of acyl, aroyl, heteroaroylhydrazones and related ligands // J. of Scientific and Ind. Research. — 1985. — Vol. 44. — P. 635–674.
4. Гарновский А. Д., Васильченко И. С., Гарновский Д. А. Современные аспекты синтеза металлокомплексов. Основные лиганды и методы. — Ростов н/Д: ЛаПО, 2000. — 354 с.
5. Iskander M. F., Sayed L. El. Coordination compounds of hydrazine derivatives with transition metals. Cobalt (II) aroylhydrazone complexes // Inorg. Chim. Acta. — 1976. — Vol. 16, № 2. — P. 147–157.
6. Sayed E. El., Iskander M. F. Coordination compounds of hydrazine derivatives with transition metals. III. The reaction of aroyl hydrazones with Ni(II) and Cu(II) salts // J. Inorg. and Nucl. Chem. — 1971. — Vol. 33, № 2. — P. 435–443.
7. Biradar N. S., Havinale B. R. Octahedral (sp³d²) nickel(II) complexes of aroylhydrazones // Curr. Sci. — 1976. — Vol. 45, № 17. — P. 612–616.
8. Координаційні сполуки Rh(II) з гідразонами саліцилового альдегіду, їх будова та використання / С. В. Волков, С. І. Орисик, В. І. Пехньо, С. Ю. Чундак, Ф. Сениресе / Тез. доп. XV Укр. конф. з неорг. хімії за міжнародною участю. — К.: ВПЦ «Київ. ун-т». — 2001. — С. 11.
9. Гидразоны как лиганды новых координационных соединений Ru(III) и Pb(II) / Л. Н. Рыбачук, В. И. Пехньо, С. И. Орысык, С. В. Волков, Л. Б. Коваль // Тез. XXI Междунар. Чугаев. конф. по коорд. химии. — К.: ВПЦ «Київ. ун-т». — 2003. — С. 352–353.
10. Dimeric tetrahedral complexes of manganese(II) and iron(II) with benzoyl hydrazones / D. K. Rastogi, S. K. Sahni, V. B. Rana, S. K. Dua // Transit. Metal Chem. — 1978. — Vol. 3, № 1. — P. 56–60.
11. Dimeric 5- and 6-coordinate manganese(III) and cobalt(III) complexes of benzoyl hydrazones / D. K. Rastogi, S. K. Sahni, V. B. Rana, S. K. Dua // J. coord. Chem. — 1976. — Vol. 8. — P. 97–100.
12. Dimeric pentacoordinate trivalent iron complexes of benzoyl hydrazones / D. K. Rastogi, S. K. Dua, V. B. Rana, S. K. Sahni // J. Inorg. Nucl. Chem. — 1978. — Vol. 40, № 7. — P. 1323–1326.
13. Narang K. K., Yadav U. S. Vanadium (III) complexes of N-salicylaldiminebenzamide-, salicylaldehyde-, antranilamide- and disalicylaldimineantranilamide // Indian J. Chem. — 1981. — Vol. 20A, № 4. — P. 404–405.
14. Dimeric 5-coordinate oxovanadium(IV) complexes of tridentate benzoylhydrazones / D. K. Rastogi, S. K. Sahni, V. B. Rana, K. Dua, S. K. Dua // J. Inorg. and Nucl. Chem. — 1979. — Vol. 41, № 1. — P. 21–24.
15. Syamal A., Kale K. S. Magnetic and spectral properties of Cu(II) complexes of some tridentate dibasic ligands having O,N,O donor atoms // Indian J. Chem. — 1978. — Vol. A16, № 1. — P. 46–51.
16. Co(II) complexes of benzoylhydrazones of salicylaldehyde, o-hydroxyacetophenone, o-hydroxypropionophenone, o-hydroxybutyrophenone, and 2-hydroxy-1-naphthaldehyde / D. K. Rastogi, S. K. Sahni, V. B. Rana, S. K. Dua // Indian J. Chem. — 1978. — Vol. A16, № 1. — P. 86–88.
17. Complexes of uranium(IV) acetate with hydrazones. Synthesis and reactions / J. M. Aminabhour, N. S. Brardar, G. V. Karajagi, V. J. Roddabsandguadar // Inorg. and Metalorg. Chem. — 1984. — Vol. 14, № 6. — P. 763–771.
18. Khattab M. A., Tikry M. Cobalt(II) and copper(II) complexes of some α -(o-hydroxyphenyl)ethylidene acyl and aroylhydrazones // Inorg. Nucl. Chem. (Notes). — 1981. — Vol. 43, № 11. — P. 3009–3011.
19. Biradar N. S., Mahale V. B., Hawinale B. R. Four and six coordinate complexes of Zn(II) with aroyl hydrazones // Rev. roum. chem. — 1978. — Vol. 23, № 1. — P. 55–61.
20. Narang K. K., Aggarwal A. Salicylaldehyde salicylhydrazone complexes of some transition metal ions // Inorg. Chim. Acta. — 1974. — Vol. 9. — P. 137–148.
21. Aggarwal R. C., Singh N. K., Singh R. P. Magnetic and spectroscopic studies on N-(picolinamido)salicylaldimine. Complexes of some bivalent 3d metal ions // Inorg. Chem. — 1981. — Vol. 20. — P. 2794–2798.
22. Dutta R. L., Sarkar A. K. A study of some transition metal complexes of salicylidene 2-picolyl hydrazone Schiff base and related ligands // J. Inorg. Nucl. Chem. — 1981. — Vol. 43. — P. 57–67.
23. Dutta R. L., Hossain Md. M. Synthesis and characterization Zn(II), Cd(II) and Cu(II) complexes with salicylaldehyde picolinoylhydrazone // Indian J. Chem. — 1982. — Vol. 21A. — P. 746.
24. Teotia M. P., Gurtu J. N., Rana V. B. Structure and characterization oxovanadium(IV) complex of 2-picolylhydrazone of o-hydroxyacetophenone // Indian J. Chem. — 1980. — Vol. 19A. — P. 133–136.

25. Кристаллическая структура двух диоксокомплексов молибдена(VI) с основаниями Шиффа – ацилгидразонами салицилового альдегида, $\text{MoO}_2\text{L} \cdot \text{MeOH}$ и салицилальзоникотиноилгидразона H_2L / В. С. Сергиенко, В. Л. Абраменко, Л. Х. Миначева, М. А. Порай-Кошиц, В. Г. Сахарова // Коорд. химия. – 1993. – Т. 19, № 1. – С. 28–32.
26. Narang K. K., Aggarwal A. A study of some transition metal complexes of N-(isonicotinoyl)salicylaldimine // Indian J. Chem. – 1975. – Vol. 13. – P. 1072.
27. Сухарев С. М. Аналітичне використання іонних асоціатів алюмінію з гідразонами та основними барвниками: Автореф. дис... канд. хім. наук: 02.00.02 / Укр. держ. хім.-тех. ун-т. – Дніпропетр., 1998. – 16 с.
28. Benzoyl/salicylalhydrazone as an analytical reagent for gravimetric determination of copper (II) / D. K. Rastogi, S. K. Dua, Prakash Shri, R. P. Singh // Analysis. – 1973-1974. – Vol. 2, № 9. – P. 661–663.
29. Shrivastav A., Singh N. K., Singh S. M. Synthesis, characterization and antitumor studies of Mn(II), Ni(II), Cu(II), and Zn(II) complexes of N-nicotinoyl-N'-o-hydroxythiobenzhydrazide // Biometals. – 2003. – Vol. 16, № 2. – P. 501–506.
30. Зеленин К. Н., Хорсеева Л. А., Алексеев В. В. Физиологически активные комплексы гидразонов // Хим.-фарм. журн. – 1992. – Т. 26, № 5. – С. 30–36.
31. Координационные соединения некоторых 3d-элементов с бензоилгидразонами салицилового альдегида и их противомикробная активность / Н. М. Самусь, В. И. Присакар, В. И. Цапков, С. А. Бурачева, А. П. Гуля // Тез. XXI Междунар. Чугаев. конф. по коорд. химии. – К.: ВПЦ «Київ. ун-т». – 2003. – С. 356–357.
32. Орысык С. И., Пехньо В. И., Рыбачук Л. Н. Синтез, особенности строения, перспективы применения комплексов Ru (III), Rh (III) и Pd (II) с лигандами гидразонового класса // Тез. XXI Междунар. Чугаев. конф. по коорд. химии. – К.: ВПЦ «Київ. ун-т». – 2003. – С. 107–109.
33. Синтез и противомикробная активность координационных соединений 3d-элементов с бензоилгидразоном салицилового альдегида / К. М. Самусь, В. И. Цапков, Т. А. Бурденко, С. А. Бурачева, М. М. Тонгай, Ш. И. Сохан // Проблемы фармакологии. – 1990. – № 3 – С. 41–45.
34. Шматкова Н. В., Сейфуллина И. И., Гудимович Т. Ф. Координационные соединения германия с хлорзамещенными бензоилгидразонами салицилового альдегида // Вопр. химии и хим. техн. – 2003. – № 2. – С. 20–23.
35. Координационные соединения германия (IV) с салицилальгидразонами бензойной кислоты и ее гидроксопроизводных / Н. В. Шматкова, И. И. Сейфуллина, А. В. Мазепа, В. В. Багрицкий // Укр. хим. журн. – 2001. – Т. 67, № 6. – С. 65–70.
36. Сейфуллина И. И., Шматкова Н. В., Мазепа А. В. Координационные соединения германия(IV) с нитрозамещенными бензоилгидразонами салицилового альдегида // Коорд. химия. – 2002. – Т. 28, № 1. – С. 17–20.
37. Протизапальна активність комплексів германію з салицилальгидразонами нітробензойної кислоти / І. І. Сейфулліна, О. В. Нікітін, Б. М. Галкін, Н. В. Шматкова та ін. // Одеський медичний журн. – 2003. – №3, вып. 77. – С. 21–23.
38. Сейфуллина И. И., Шматкова Н. В., Старикова З. А. Синтез и характеристика комплексов германия(IV) с изоникотиноилгидразоном салицилового альдегида (H_2Is). Кристаллическая и молекулярная структура $[\text{Ge}(\text{HIs})\text{Cl}_3]\text{CH}_3\text{COCH}_3$ // Журн. Неорган. химии. – 2001. – Т. 46, № 8. – С. 1282–1289.
39. Сейфуллина И. И., Шматкова Н. В., Старикова З. А. О комплексообразовании GeCl_4 с салицилальгидразонами β - и γ -пиридинкарбоновых кислот (H_2Ns , H_2Is) в метаноле. Кристаллическая и молекулярная структура $[\text{GeCl}_2(\text{NsHCl})\text{CH}_3\text{OH}]\text{CH}_3\text{OH}$ // Журн. неорган. химии. – 2004. – Т. 49, № 3. – С. 401–407.
40. Сейфуллина И. И., Шматкова Н. В., Марцинко Е. Э. Особенности комплексообразования тетрахлоорида германия с азот- и кислородсодержащими амполидентатными лигандами // Коорд. химия. – 2004. – Т. 30, № 3. – С. 228–234.
41. Шматкова Н. В., Сейфуллина И. И., Гудимович Т. Ф. Разнолигандные комплексы германия с пиколиноил- и арилгидразонами диметиламинобензальдегида // Тез. Докл. XX Междунар. Чугаев. Конф. по коорд. химии. – Ростов-на-Дону. – 2001. – С. 514.
42. Shmatkova N. V., Seifullina I. I. Germanium(IV) complexes with substituted o-oxybenzaldehyde benzoylhydrazones // Poster Abstract 35th International Conf. on Coord. Chem. ICCS 35. – Heidelberg. – 2002. – P. 646.
43. Germanium complexes with substituted pyridincarbonic acids hydrazones as anti-inflammatory agents / I. I. Seifullina, N. Shmatkova, B. Galkin, A. Nikitin // Poster Abstract 7th Intern. Symp. on Applied Bioinorg. – Mexico. – 2003. – P. 96.

44. Сейфуллина И. И., Шматкова Н. В., Марцинко Е. Э. Особенности комплексообразования тетрагидрида германия с азот- и кислородсодержащими амполидентатными лигандами // Тез. докл. XXI Междунар. Чугаев. Конф. по корд. химии. — К., 2003. — С. 119.
45. Шматкова Н. В., Сейфуллина И. И., Старикова З. А. Состав и особенности строения комплексов Ge(IV) с дифенилкарбазоном и салицилальгидразами α -, β -, γ -пиридинкарбоновых кислот // Тез. докл. XXI Международной Чугаевской конференции по координационной химии. Киев, 10–13 июня 2003 г. — К., 2003. — С. 422.
46. Вивчення впливу комплексів германію(IV) з салицилальгідрозонами хлорбензойної та гідроксibenзойної кислоти на ексудативне запалення, яке викликано різними флогогенними агентами / О. В. Нікітін, Б. М. Галкін, І. Й. Сейфулліна, Н. В. Шматкова // Biomedical and Biosocial Anthropology. — 2004. — № 3. — С. 81–83.
47. Шматкова Н. В., Сейфуллина И. И., Вербецкая Т. Г. Синтез, строение и свойства комплексов германия(IV) с бензоил-, о-аминобензоилгидразами 2-гидроксинафталдегида // Вісник ОНУ. — 2004. — Т. 9, вип. 6. — С. 7–14.
48. Шматкова Н. В., Сейфуллина И. И., Ткаченко В. Н. Синтез и превращение комплексов германия(IV) с салицилальгидразоном о-аминобензойной кислоты (2-NH₂-H₂Bs) в спиртовых средах. Структура [Ge(2-NH₂-Bs)₂]-0,5CH₃OH // Вопр. химии и хим. техн. — 2004. — № 6. — С. 33–37.
49. Сейфуллина И. И., Шматкова Н. В., Старикова З. А. О комплексообразовании GeCl₄ с α -, β -, γ -пиридиноил-(о-*R*-бензоил)гидразами салицилового альдегида (H₂Ls, R-H₂Bs, где R=H, OH, NH₂) в бензоле. Кристаллическая и молекулярная структура [Ge(2-NH₂-Bs)₂]-CH₃OH // Журн. неорган. химии. — 2005. — Т. 50, № 7. — С. 992–998.
50. Сейфуллина И. И., Шматкова Н. В., Старикова З. А. Особенности взаимодействия GeCl₄ с пиколиноилгидразоном салицилового альдегида (H₂Ps). Кристаллическая и молекулярная структура [GeCl₂(CH₃OH)(Ps-HCl)]-0,5CH₃OH // Журн. неорган. химии. — 2005. — Т. 50, № 11. — С. 1676–1682.
51. Шматкова Н. В., Сейфуллина И. И., Ткаченко В. Н. Синтез и физико-химическое исследование комплексов германия(IV) с салицилальгидразами аминзамещенных бензойной кислоты // Укр. хим. журнал. — 2005. — Т. 71, № 1. — С. 23–27.
52. Shmatkova N. V., Seifullina I. I., Starikova Z. A. Synthesis and structure of supramolecular architectures on the base of Germanium(IV) complexes with α -, β -, γ -pyridinecarboxylic acids hydrazides salicylaldehydes // Poster Abstract Second Intern. Symp. “Molecular Design and Synthesis of Supramolecular Architectures”. — Kasa, Russia. — 2004. — P. 147.
53. Вивчення механізму ексудативної дії комплексів германію(IV) з салицилальгідрозонами хлорбензойної та гідроксibenзойної кислоти / О. В. Нікітін, Б. М. Галкін, І. Й. Сейфулліна, Н. В. Шматкова // Тез. доп. IV Укр. конф. “Актуальні питання фармакології”. — Вінниця. — 2004. — С. 102.
54. Сейфуллина И. И., Шматкова Н. В., Марцинко Е. Э. Синтетические аспекты координационной химии германия(IV) с гидразами и комплексами // Тез. докл. XXII Междунар. Чугаев. Конф. по корд. химии. — Кишинев. — 2005. — С. 185.
55. Шматкова Н. В., Сейфуллина И. И., Гудимович Т. Ф. Взаимодействие GeCl₄ с α -, β -, γ -пиридиноил- и 2-*R*-бензоилгидразами (R = H, OH, NH₂) 2-гидроксинафталдегида в неводных средах // Тез. докл. XXII Междунар. Чугаев. Конф. по корд. химии. — Кишинев. — 2005. — С. 559.
56. Supramolecular assemblies of Ge(IV) complexes with 2-hydroxynaphthaldehyde pyridinoylhydrazones hydrates / N. V. Shmatkova, I. I. Seifullina, O. V. Shishkin, R. I. Zubatiuk // IV International Symposium «Design and synthesis of supramolecular architectures». — Kasa, Russia, 2006. — P. 150.
57. X-ray structure new Sn(IV) chelates with picolinoylhydrazones of 2-hydroxybenz- and 2-hydroxynaphthaldehydes / N. V. Shmatkova, I. I. Seifullina, O. V. Shishkin, R. I. Zubatiuk // XV-th Intern. Conf. “Physical Methods in Coordination and Supramolecular Chemistry”-Chişinău, R. Moldova — 2006. — P. 178.
58. Бисхелаты Ge(IV) с пиридиноилгидразами 2-гидроксинафталдегида. Кристаллическая и молекулярная структура комплекса с изоникотиноилгидразоном (H₂Inf) — [Ge(Inf-HCl)₂]-5H₂O / И. И. Сейфуллина, Н. В. Шматкова, О. В. Шишкин, Р. И. Зубатюк // Журн. неорган. химии. — 2007. — Т. 52, № 4. — С. 486.
59. Сейфуллина И. И., Шматкова Н. В. Бензоил-(пиридиноил)гидразоны ароматических альдегидов в реакциях комплексообразования с тетрагидридами германия и олова. // Тез. XXIII Междунар. Чугаев. Конф. по корд. химии. — Одесса. — 2007. — С. 47–49.

60. Шматкова Н. В., Сейфуллина И. И., Старикова З. А. Состав и строение продуктов комплексообразования SnCl_4 с изоникотиноилгидразоном 2-гидрокси-нафталальдегида в различных растворителях. // Тез. XXIII Междунар. Чугаев. Конф. по коорд. химии. — Одесса. — 2007. — С. 755–756.
61. Шматкова Н. В., Сейфуллина И. И. Синтез координационных соединений в системах SnCl_4 — пиридиноилгидразоны 2-гидрокси-1-нафталальдегида- CH_3OH (CH_3CN , $\text{CH}_3\text{OH} : \text{CH}_3\text{CN}$) // Междунар. конф. по химии и хим. техн. Сборник матер. — Ереван. — 2007. — С. 274.
62. Биологическая активность соединений германия / Э. Я. Лукевиц, Т. К. Гар, Л. М. Игнатович, В. Ф. Миронов / Под ред. Э. Я. Лукевица. — Рига: Зинатне, 1990. — 151 с.
63. Новые биологически активные вещества на основе германия / И. И. Сейфуллина, В. И. Кресюн, В. В. Годован, Б. А. Волощенко // Тези доп. конф. “Клінічна фармація в Україні”. — Харків, 2000. — Т.4, № 4. — С. 66.
64. Влияние координационных соединений германия на синтез и активность ферментов / И. И. Сейфуллина, Е. Э. Марцинко, О. А. Батракова, Л. Д. Варбанец // Мікробіол. журн. — 2002. — Т. 64, № 4. — С. 3–11.
65. Нейрофармакологічний аналіз активності нових координаційних сполук германію з біолігандами / В. І. Кресюн, П. Б. Антоненко, В. В. Годован, І. Й. Сейфулліна // Вісник психіатрії та психофармації. — 2002. — № 2. — С. 28–34.
66. Rashan L. J., Aziz A. A., Sulayman K.D. Antibacterial activity of diorganotin(IV) complexes of some Schiff base derivatives // Asian J. Chem. 2 — 1998. — Vol. 10. — P. 338–341.
67. Singh H. L., Varshney S., Varshney A. K. Organotin(IV) complexes biologically active Schiff base derived from heterocyclic ketones and sulphadiazine // Appl. Organomet. Chem. — 1999. — Vol. 13. — P. 637–641.
68. Malhotra Rajesh, Kumar Sudhir, Dhindsa Kuldeep Singh. Synthesis, characterization and antimicrobial activity of organotin and organosilicon complexes of substituted hydrazones // Indian J. Chem. — 1997. — Vol. 4A. — P. 321–323.
69. Bacchi A., Bonarti A., Carcelli M. Organotin complexes pyrrole-2,5-dicarboxaldehyde bis (acylhydrazones). Synthesis, structure antimicrobial activity and genotoxicity // J. Inorg. Biochem. — 1998. — Vol. 69. — P. 101–112.
70. Synthesis, characterization and structural studies of diorganotin(IV) complexes with Schiff base ligand salicylaldehyde isonicotinylhydrazone / Han Dong Yin, Min Hong, Gang Li, Da Qi Wang // J. of Organometallic Chem. — 2005. — Vol. 690, № 11 — P. 3714–3719.
71. Pelizzi C., Pelizzi G. Coordinative interaction involving dichlorodiphenyltin(IV) and tin tetrachloride with polydentate N,O-ligands // Inorg. Chim. Acta. — 1976. — Vol. 18, № 2. — P. 139–144.
72. Aggarwal R. C., Varaprasada Rao D. S. Synthesis and characterization of tin(IV) halide and organotin(IV) chloride complexes of N-(picolinamido)salicylaldehyde // Indian J. Chem. — 1981. — Vol. 20A. — P. 855.
73. Aggarwal R. C., Varaprasada Rao D. S. Studies on tin(IV) halide and organotin(IV) chloride complexes of salicylaldehyde isonicotinoyl and nicotinoyl hydrazones // Indian J. Chem. — 1982. — Vol. 21A. — P. 735–737.
74. Вейганд-Хильгетаг. Методы эксперимента в органической химии: Пер. с нем. — М.: Химия, 1968. — 944 с.
75. Рипан Р., Четьяну И. Неорганическая химия. Химия металлов. Пер. с рум. — М.: Мир, 1971. — Т. 1. — 560 с.
76. Спицин В. И., Мартыненко Л. И. Неорганическая химия. — М.: МГУ, 1994. — 624 с.
77. Третьяков И. Л. Неорганическая химия. — М.: МГУ, 2004. — 324 с.
78. Гутман В. Химия координационных соединений в неводных средах. Пер. с англ. — М.: Мир, 1971. — 220 с.
79. Geary W. J. The use of conductivity measurements in organic solvents for the characterisation of coordination compounds // Coord. Chem. Rev. — 1971. — № 7. — P. 81–122.
80. Шматкова Н. В. Синтез, строение и свойства комплексных соединений германия(IV) с арилгидразонами гидразидов замещенных бензойных и пиридинкарбоновых кислот: Дис... канд. хим. наук: 02.00.01. — Одесса. — 2004. — 146 с.
81. Сейфуллина И. И. Растворяющие и комплексообразующие функции органических кислот в направленном синтезе координационных соединений: Дис... докт. хим. наук: 02.00.01. — Одесса, 1990. — 330 с.
82. Координаційні сполуки родію (III) з саліциліденгідрозонами карбонових кислот / С. І. Орісик, С. Ю. Чундак, С. В. Волков, В. І. Пехньо, Л. Б. Харькова // Укр. хим. журнал. — 2001. — Т. 67, № 1. — С. 3–7.

І. Й. Сейфулліна, Н. В. Шматкова

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

**НОВИЙ ЕТАП У РОЗВИТКУ КООРДИНАЦІЙНОЇ ХІМІЇ АРОЇЛ-
(ПІРИДИНОЇЛ)ГІДРАЗОНІВ ЗАМІЩЕНИХ БЕНЗ-(1-НАФТ)АЛЬДЕГІДІВ**

Резюме

В обзорі приведено інформацію о способах координації бензоїл-(2-гідроксибензоїл, піридиноїл)гідразонів бенз-(2-гідроксибенз)альдегідів у комплексах з d-металами. Узагальнено результати систематичних досліджень взаємодії гідразонів заміщених бенз-(1-нафт)альдегідів з кислотами Льюїса — GeCl_4 , SnCl_4 у метанолі та ацетонітрилі, які проведені авторами. Вперше синтезовано ~45 координаційних сполук германію та стануму (15 структур охарактеризовано методом РСА). Встановлено вплив структури гідразидного (R-бензоїл-(R=H, OH, NO_2 , Cl, NH_2), α -, β -, γ -піридиноїл) та альдегідного (бенз-, 4-диметиламінобенз-, 2-гідроксибенз-, 2-гідрокси-1-нафт-) фрагментів молекули гідразона, метала-комплексотворювача (Ge(IV) и Sn(IV)), природи розчинника (CH_3OH , CH_3CN) на склад, будову комплексів і форму координованого ліганду. Показано перспективу застосування комплексів у якості протизапальних та антимікробних препаратів.

Ключові слова: кислота Льюїса (GeCl_4 , SnCl_4), германій(IV), станум(IV), гідразони, координаційні сполуки.

I. I. Seifullina, N. V. Shmatkova

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

**NEW STAGE IN DEVELOPMENT OF COORDINATION CHEMISTRY OF AROYL-
(PYRIDINOYL)HYDRAZONES OF SUBSTITUTED BENZ-(1-NAPHTH)ALDEHYDES**

Summary

The information on types of coordination of benzoyl-(2-hydroxybenzoyl-, pyridinoyl-)hydrazones of benz-(2-hydroxybenz)aldehydes in d-metal complexes is given in the review. The results of systematic investigations of interaction between hydrazones of substituted benz-(1-naphth)aldehydes and Lewis acids (GeCl_4 , SnCl_4) in methanol (acetonitrile) carried by authors, are generalized. About 45 germanium and tin compounds have been synthesized for the first time (15 of them — X-ray analysis). The influence of structure of hydrazide (R-benzoyl-(R = H, OH, NO_2 , Cl, NH_2), α -, β -, γ -pyridinoyl-) and aldehyde (benz-, 4-dimethylaminobenz-, 2-hydroxybenz-, 2-hydroxy-1-naphth-) fragments of hydrazone molecule, central ion (Ge(IV), Sn(IV)), solvent nature (CH_3OH , CH_3CN) on composition, structure of complexes and ligands coordination form have been proved. The prospect of complexes use as anti-inflammatory and antimicrobial drugs have been shown.

Keywords: Lewis acids (GeCl_4 , SnCl_4), germanium(IV), tin(IV), hydrazones, coordination compounds.

УДК 544.77:622.765.061

О. О. Стрельцова¹, О. О. Хромишева²

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

²Мелітопольський державний педагогічний університет,
кафедра неорганічної хімії та методики викладання хімії,
вул. Леніна, 2, м. Мелітополь, 72312, Україна

ВИЛУЧЕННЯ ІОНОГЕННИХ ПАР ІЗ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ МЕТОДОМ ОСАДЖУВАЛЬНОЇ ТА СОРБЦІЙНОЇ МІКРОФЛОТАЦІЇ

Встановлені колоїдно-хімічні закономірності вилучення іоногенних ПАР із водних розчинів методами осаджувальної та сорбційної мікрофлотації в порівнянні з методом пінного фракціонування та розроблені ефективні способи очищення техногенних розчинів, що містять ПАР. Експериментально підтверджена можливість інтенсифікації процесу флотаційного вилучення ПАР (хлориди алкіламонію та алкілпіридинію, ГПХ-3а, цетазол, піназолін, ДДСН і сульфонол НП-3) шляхом введення в їхні розчини неорганічних осаджувачів (калій гексаціаноферат(III, II) або сорбентів (калій-манган гексаціаноферат(II), н-октадекан, силіцій оксид, ферум(III) гідроксид та алюміній гідроксид). Термодинамічно обґрунтовано використання алкілсульфатів натрію в якості ефективних осаджувачів та одночасно флотаційних збирачів досліджуваних катіонних ПАР. Встановлено закономірності адсорбції іоногенних ПАР на межі розділу фаз розчин ПАР – тверде тіло.

Ключові слова: мікрофлотація, адсорбція, поверхнево-активна речовина (ПАР), осаджувач, сублат, сорбент, очищення стічних вод.

Викиди промислових стічних вод, забруднених поверхнево-активними речовинами (ПАР), які складають значну частину токсичних витоків, призвели до критичного стану поверхневих джерел води в Україні, що формувався протягом тривалого періоду через нехтування об'єктивними законами розвитку і відтворення природно-ресурсного комплексу України [1, 2]. Потрапляючи у водойми, найбільш розповсюджені ПАР перешкоджають процесам біологічного окиснення і запобігають їхньому самоочищенню [3, 4]. В результаті погіршуються санітарно-хімічні показники якості води: збільшується сухий залишок, зростає споживання кисню. Крім того, вода набуває неприємного присмаку та запаху, якщо в ній присутні ПАР. Так, достатньо 0,3–0,4 мг/дм³ ПАР, щоб у річній воді відчувався гіркий присмак [2, 5, 6]. Останнім часом спостерігається тенденція до появи нових синтетичних ПАР, а також сумішей на їхній основі, які використовуються в промисловості. За існуючими міжнародними нормами багато з них віднесено до третього та четвертого класів небезпеки і тому вміст ПАР у відкритих водоймах та стічних водах, які надходять на біологічне очищення, регламентується [1, 5]. Виникає необхідність в удосконаленні існуючих та розробці нових методів очищення стічних вод від ПАР [7–9]. Особливої уваги заслуговують флотаційні методи, які відрізняються простотою, економічністю, великою продуктивністю і можуть бути використані в комплексі з іншими фізико-хімічними методами очищення: або вилучати основну масу ПАР з подальшим доочищенням, або

вирішувати зворотну задачу — використовувати флотацію для доочищення стічних вод від ПАР. Незважаючи на те, що останнім часом багато досліджень було присвячено флотаційним методам очищення стічних вод і техногенних розчинів від ПАР актуальною залишається проблема вибору найефективнішого методу в конкретних умовах виробництва [7–10].

Аналіз колоїдно-хімічних та фізико-хімічних закономірностей флотаційного вилучення ПАР, проведений за даними, які є в науковій та технічній літературі, дозволив авторам зробити припущення, що концентрування іоногенних ПАР в пінному продукті може бути збільшено при переході від пінного фракціонування до осаджувальної або сорбційної мікрофлотації [11–13].

Метою роботи було визначення колоїдно-хімічних закономірностей вилучення іоногенних ПАР із водних розчинів методами осаджувальної та сорбційної мікрофлотації в порівнянні з методом пінного фракціонування та розробка, на базі одержаних даних, ефективних способів очищення техногенних розчинів, що містять ПАР.

Матеріали і методика експерименту

В якості іоногенних ПАР використовували водні розчини: хлориди алкілпіридинію (ХАП), хлориди алкіламонію (ХАА), які містять у своєму складі від 8 до 18 атомів Карбону, а також ГПХ-3а — суміш хлоридів моноалкіламонію загальною формулою $[C_nH_{2n+1}NH_3]Cl$, де $n = 12–18$; цетазол — бромід N-алкілпіридинію, загальною формулою $[C_nH_{2n+1}NC_5H_5]Br$, де $n = 16–20$, піназолін — суміш імідозалінів з домішками аміноамідів з алкільним радикалом $n = 17–20$, загальною формулою $C_nH_{2n+1}CN(CH_2)_2NR$, де $R=H$ або $(C_2H_5NH)_xC_2H_5NH_2$, $x = 1–4$, додецилсульфат натрію $C_{12}H_{25}OSO_3Na$; сульфонол НП-3 загальною формулою $C_nH_{2n+1}C_6H_4OSO_3Na$, де $n = 10–14$. Частина досліджень проводилася на стічних водах Мелітопольського заводу тракторних гідроагрегатів (МЗТГ), Мелітопольського олійноекстракційного заводу (МОЕЗ) та Мелітопольського заводу лаків і фарб.

Для осадження ПАР використовували алкілсульфати натрію (АСН), які містять у своєму складі від 8 до 16 атомів Карбону. В якості сорбентів (флотаційних носіїв) ПАР застосовували калій-манган гексаціаноферат(II), *n*-октадекан, силіцій оксид, ферум(III) гідроксид та алюміній гідроксид.

Флотаційну обробку розчинів ПАР здійснювали на установці, основним елементом якої була скляна колона висотою 0,140 м і діаметром 0,045 м. Дном колони і водночас диспергатором повітря, слугувала скляна пориста пластинка. Повітря в колону подавали зі швидкістю $(2,5–5,8) \cdot 10^{-7} \text{ м}^3/\text{с}$. Об'єм розчину ПАР, який заливали у колону, дорівнював $3 \cdot 10^{-2} \text{ дм}^3$.

Ефективність процесу флотаційного вилучення ПАР оцінювали за ступенем їхнього вилучення з розчину (α) та ступенем переходу розчину (β) у піну

$$\alpha = \left[(c_p^0 - c_p) / c_p^0 \right] \cdot 100\%, \quad (1)$$

$$\beta = \left[(V_p^0 - V_p) / V_p^0 \right] \cdot 100\%, \quad (2)$$

де c_p^0 і c_p — концентрація ПАР в розчині, відповідно до та після флотації, а V_p^0 і V_p — об'єм розчину в колоні, відповідно до та після флотації.

Спінювання розчинів ПАР і знаходження швидкості синерезису піни здійснювали в скляному циліндрі висотою 0,220 м і діаметром 0,0285 м при температурі 20°C та часу піноутворення (струшування розчину) 180 с.

Досліди з адсорбції ПАР на межі розділу фаз розчин ПАР – тверде тіло проводили у скляній колбі ємністю 0,1 дм³, яка містила 5·10⁻² дм³ водного розчину ПАР, до якого додавали дану кількість сорбенту. Вміст колби струшували протягом часу, необхідного для встановлення адсорбційної рівноваги, центрифугували на лабораторній центрифугі типу ЦЛС-3. Розчин після центрифугування відокремлювали від осаду і аналізували на вміст ПАР. Величину адсорбції ПАР обчислювали за зміною концентрації її в розчині до і після адсорбції.

Розчинність важкорозчинних продуктів взаємодії катіонних ПАР з алкілсульфатами натрію (сублатів) визначали турбідиметричним методом [13].

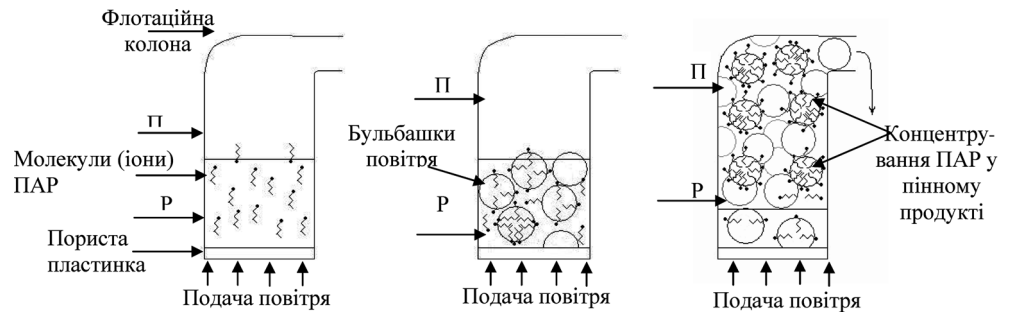
Величину рН розчинів ПАР контролювали за допомогою універсального іономіру АНІОН 4101 зі скляним електродом і змінювали додаванням розчинів НСІ та NaOH з концентрацією 0,1 моль/дм³.

Результати досліджень та їх аналіз

Пінне фракціонування іоногенних поверхнево-активних речовин

Найбільш розповсюдженим у практиці є пінний спосіб вилучення ПАР, який отримав назву пінне фракціонування (рис. 1). Суть цього методу полягає у тому, що, продуваючи розчин ПАР повітрям і безперервно віддаляючи утворену піну, можна досягнути практично повного вилучення ПАР з розчину. Суттєвою особливістю пінного фракціонування є те, що воно засновано на використанні, найбільш дешевого, не потребуючого регенерації, який має практично постійний склад, сорбенту – повітря. Однак, цей метод не дозволяє досягнути високого ступеня концентрування ПАР із-за великого виносу рідкої фази. Більш перспективними процесами вилучення ПАР із розбавлених водних розчинів є процеси мікрофлотації ПАР, в складі малорозчинних сполук колоїдного та суспензійного ступеня дисперсності. Процеси вилучення ПАР у вигляді осадів колоїдного та суспензійного ступеня дисперсності включають переведення іонів або молекул ПАР у форму малорозчинних сполук в результаті реакцій хімічного осаджування (рис. 2), комплексоутворення (рис. 3) або адсорбції на твердій фазі (сорбенті – носії) (рис. 4), та послідовну флотацію дисперсних частинок. Методи осаджувальної та сорбційної мікрофлотації дозволяють інтенсифікувати процес вилучення ПАР, скоротити об'єм розчину, що переходить до піни і час перебігання процесу. Однак є суттєві недоліки: осаджувачі, які використовуються, як правило, є лабораторними реагентами і внаслідок цього, не можуть бути використані у широких масштабах; відсутність збирача-осаджувача, і внаслідок, стійкого шару піни на поверхні розчину, призводить до редисперсії частинок осаду назад до об'єму розчину. Сорбент – носій повинен вводитися до розчину у кількості достатньої для повної адсорбції ПАР і не повинен перевищувати ту кількість, яка необхідна для його повної гідрофобізації, що викликає певні труднощі при здійснюванні процесу.

Ефективність процесу флотаційного вилучення досліджуваних ПАР визначається їхньою природою і концентрацією, а також умовами проведення флотації: значенням рН середовища, тривалістю флотації, температурою, наявністю домішок [7–9, 11, 14].



Переваги методу:

- використання повітря в якості сорбенту ПАР;
- високий ступінь вилучення ПАР при мінімальних виробничих витратах і т. д.

Недоліки методу:

- занадто великий об'єм пінного продукту, що утворюється;
- тривалість процесу флотації;
- необхідність утилізації пінного продукту і т. д.

Рис. 1. Схема процесу вилучення іоногенних ПАР із водних розчинів методом пінного фракціонування



Переваги методу:

- високий ступінь вилучення іоногенних ПАР;
- невеликий об'єм розчину, що перейшов до піни і т. д.

Недоліки методу:

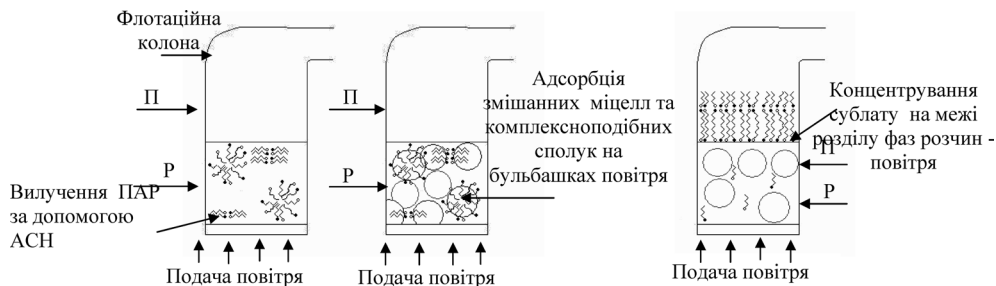
- трудність розрахунків витрат осаджувачів;
- невеликий вибір осаджувачів і т. д.

Рис. 2. Схема процесу вилучення іоногенних ПАР із водних розчинів методом осаджувальної мікрофлотації з використанням неорганічних осаджувачів — гексаціанофератів(II, III калію)

ПАР катіонного типу доцільно вилучати з розчинів методом пінного фракціонування в області концентрацій 5–30 мг/дм³, а аніонного — 5–150 мг/дм³. Встановлено, що при більш високих концентраціях у розчині спостерігається різке підвищення об'єму розчину, який переходить до піни і тому використання пінного фракціонування стає недоцільним [15, 16].

Область значень рН, оптимальних для пінного фракціонування досліджуваних ПАР, що забезпечує їхнє максимальне вилучення, співпадає з областю, де

знижується поверхневий натяг розчинів та підвищується швидкість синерезису піни. Найбільш ефективно ПАР вилучаються з розчинів цим методом в кислих та лужних середовищах [16, 17].



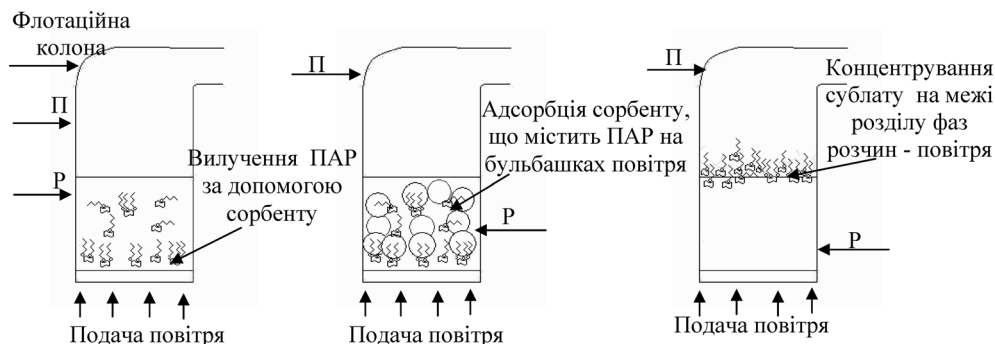
Переваги методу:

- високий ступінь вилучення іоногенних ПАР;
- невеликий об'єм розчину, що перейшов до піни і т. д.

Недоліки методу:

- трудність розрахунків витрат осаджувачів;
- невеликий вибір осаджувачів і т. д.

Рис. 3. Схема процесу вилучення іонногенних ПАР із водних розчинів методом осаджувальної мікрофлотації з використанням органічних осаджувачів — алкілсульфатів натрію



Переваги методу:

- високий ступінь вилучення іоногенних ПАР;
- невеликий об'єм розчину, що перейшов до піни і т. д.

Недоліки методу:

- трудність розрахунків витрат сорбенту;
- необхідність регенерації сорбенту.

Рис. 4. Схема процесу вилучення іоногенних ПАР із водних розчинів методом сорбційної мікрофлотації

При виборі оптимальних технологічних параметрів проведення пінного фракціонування необхідно враховувати також кінетику процесу [7, 16–18].

При незначній зміні поверхневого натягу кінетика процесу пінного фракціонування досліджуваних ПАР описується рівнянням, подібним до рівняння хімічної реакції першого порядку [15, 17]

$$\ln(a - \alpha) = \ln a - Kt, \quad (3)$$

де a — максимальна (за даних умов досліду) кількість ПАР, що переходить до піни, α — кількість ПАР, що вилучається за допомогою флотації за час t , K — константа швидкості процесу.

Константи швидкості пінного фракціонування ПАР достатньо великі (константа швидкості пінного фракціонування ГПХ-3а дорівнює $4,7 \cdot 10^{-1}$, цетазолу — $4,1 \cdot 10^{-1}$, піназоліну — $1,7 \cdot 10^{-1}$, ДДСН — $1,25 \cdot 10^{-1}$ і сульфонолу НП-3 — $1,17 \cdot 10^{-1}$ хв.⁻¹). Швидкість вилучення ПАР катіонного типу більша, ніж швидкість вилучення ПАР аніонного типу. Різниця існує і в швидкостях пінного фракціонування ПАР одного типу (як катіонного, так і аніонного), яка залежить від їхньої хімічної будови. Час флотаційної обробки, необхідний для повного вилучення ГПХ-3а (97,0%) і цетазолу (87,0%), складає 10 хв., піназоліну (92%) — 15 хв., ДДСН (87,0%) — 35 хв., сульфонолу НП-3 (60,0%) — 40 хв. при швидкості подачі повітря $1,0 \cdot 10^{-6}$ м³/с [15–17].

Підвищення температури від 20 до 50°C збільшує ступінь вилучення ПАР α і ступінь переходу розчину β в піну. Це є наслідком тому, що зі зростанням температури поверхневий натяг на межі розділу фаз розчин — газ зменшується [19], швидкість синерезису піни зростає [20, 21]. Суттєву роль відіграє і підвищення рухомості розчинених ПАР, що прискорює їхню адсорбцію на поверхні бульбашок повітря.

Міцність поверхневих шарів піни, а отже і ефективність процесу флотаційного вилучення ПАР, була підвищена введенням у розчини ПАР електролітів. Введення в розчини катіонних ПАР солей KCl, K₂SO₄, K₃PO₄, K₃[Fe(CN)₆] та K₄[Fe(CN)₆] з концентрацією $5 \cdot 10^{-3}$ – $5 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³ підвищує ступінь вилучення ПАР на 5–20%, а в розчини аніонних ПАР солей KCl, NaCl, MgCl₂, CaCl₂ з концентрацією $1 \cdot 10^{-4}$ – $1 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³ підвищує ступінь вилучення ПАР на 5–30%. Зі зростанням в розчинах ПАР концентрації електролітів ступінь їх флотаційного вилучення підвищується [15–18].

Встановлені закономірності було використано при проведенні дослідів з вилучення іоногенних ПАР з модельних розчинів, які містять суміш електролітів NaCl і Na₂SO₄ з концентрацією від 50 до 1000 мг/дм³ (такі кількості електролітів знаходяться у стічних водах текстильних, шкіряних та інших підприємств). З хлоридно-сульфатних розчинів можна вилучати до 98% ГПХ-3а, до 95% цетазолу, до 90% піназоліну та до 85% ДДСН і сульфонолу НП-3 при тривалості флотаційної обробки не більше 10 хв.

Хоча пінне фракціонування (безреагентна флотація) істотно знижує вміст ПАР у розчині, але не забезпечує необхідних показників якості очищеної води та ще й об'єм розчину, що переходить до піни, зовеликий.

Режим роботи флотаційних установок, що використовують для очищення стічних вод промислових підприємств, забруднених ПАР, безпосередньо пов'язано з процесом зневоднення (синерезису) пін та досі є мало вивченим із-за відсутності даних про швидкість синерезису пін розчинів ПАР, які використовуються у промисловості [22, 23]. Досліди показали, що величина $\tau_{1/2}$ — час витікання з піни половини рідини, яка характеризує швидкість синерезису піни, не перевищує 30 с і залежить від природи ПАР та концентрації розчину [20, 21]. Стійкість піни, яка утворюється розчинами аніонних ПАР, більше стійкості піни катіонних ПАР. Збільшення концентрації розчинів як катіонних, так і аніонних ПАР, а також зниження температури розчину супроводжується зменшенням швидкості синерезису утвореної піни. Зіставлення закономірностей синерези-

су піни досліджуваних катіонних і аніонних ПАР (50–500 мг/дм³) показало, що максимальна швидкість синерезису піни катіонних ПАР спостерігається у кислому середовищі при рН 2 та лужному – при рН 10, а для розчинів аніонних ПАР – в кислому середовищі при рН 2. Введення в розчин неорганічних речовин (калій-манган гексаціаноферат(II), ферум(III) гідроксид) суттєво збільшує швидкість синерезису піни. Швидкість синерезису пін розчинів катіонних ПАР зростає у 2 рази, аніонних – 1,5 разів [20, 21].

Осаджувальна мікрофлотація поверхнево-активних речовин

Одним з можливих шляхів підвищення ефективності флотації іоногенних ПАР є використання методу осаджувальної мікрофлотації, коли ПАР за допомогою спеціально підібраних осаджувачів переходять до складу важкорозчинних гідрофобних сполук – осадів, та флотуються [24, 25].

Введення неорганічних осаджувачів ($K_3[Fe(CN)_6]$ і $K_4[Fe(CN)_6]$) до розчинів ГПХ-3а, цетазолу і піназоліну інтенсифікує процес флотаційного вилучення катіонних ПАР, суттєво зменшує об'єм пінного концентрату, що не перевищує 5–7% об'єму розчину, який флотують [16–18]. Це зв'язано з тим, що адсорбційна ємність бульбашок повітря по відношенню до частинок осаду, що містить ПАР, значно більша, чим до молекул ПАР [24]. Переведення ПАР до складу важкорозчинної сполуки (сублату), що добре флотується, та її подальша флотація спрощує процес вилучення невеликої кількості ПАР (концентрація ПАР до критичної концентрації міцелоутворення (ККМ)) з великих об'ємів водних розчинів. Перевагами такого способу вилучення ПАР є відносно низька вартість неорганічних осаджувачів, їхня широка доступність та легкість підбору. Так, при флотації катіонних ПАР в якості неорганічних осаджувачів слід використовувати електроліти, які дисоціюють з утворенням високозаряджених аніонів, а при флотації аніонних – з утворенням високозаряджених катіонів [26].

В роботі проаналізовано процес флотаційного вилучення хлориду гексадецилпіридинію та цетазолу попередньо осаджених органічними осаджувачами (алкілсульфати натрію). Вибір АСН у якості осаджувачів було обумовлено їхньою доступністю, біологічною м'якістю, і як показали попередні дослідження, доброю флотуємістю [24]. Експериментально доведено, що розчинність (S) продуктів взаємодії ХГДП, цетазолу з АСН (сублатів) залежить від температури розчину, присутності у розчині електролітів та довжини вуглеводневого радикалу АСН. Розчинність сублатів мала, значно менша розчинності сполук, які утворюються при осадженні йонів алкілпіридинію неорганічними осаджувачами [27, 28].

При збільшенні температури від 20 до 40°C розчинність незначно знижується, далі, при підвищенні до 60°C, практично не змінюється. При всіх температурах з розчинів за допомогою флотації може бути вилучена та частина ПАР, яка при введенні в розчин осаджувача переходить у склад дисперсної фази утвореного колоїдного розчину.

Значення вільної енергії Гіббса розчинення ($\Delta G_{\text{розч}}^0$), розраховані за рівнянням $\Delta G_{\text{розч}}^0 = RT \ln DP$, знаходяться в межах 48,3–67,5 кДж/моль і збільшуються з підвищенням температури та довжиною вуглеводневого радикалу АСН; ентальпії ($\Delta H_{\text{розч}}^0$) – $\ln S = \Delta H_{\text{розч}}^0 / (RT) + \text{const}$, в межах – (2,1–16,6) кДж/моль; ентропії ($\Delta S_{\text{розч}}^0$) – $\Delta S_{\text{розч}}^0 = (\Delta H_{\text{розч}}^0 + \Delta G_{\text{розч}}^0) / T$, в межах – (140,2–165,3) Дж/моль·К і зменшуються при збільшенні температури. Значення величин термодинамічних

функцій викликає великий практичний інтерес тому, що величина ($\Delta G_{\text{розч}}^0$) може слугувати як надійний критерій ефективного використання осаджувача (АСН) для флотаційного вилучення катіонних ПАР.

Повнота осаджування, отож і вилучення ПАР, визначається розчинністю утворених сполук, яка залежить і від присутності електролітів у розчині [27–29]. Введення в розчини ПАР невеликих $((10–35) \cdot 10^{-4}$ моль/дм³) кількостей NaCl, Na₂SO₄, Na₃PO₄, знижує розчинність сублатів, яка залежить як від природи електроліту, так і від концентрації протиіонів (іонів Na⁺).

Залежність розчинності сублату від числа атомів n Карбону в вуглеводневому радикалі АСН описується рівнянням

$$\ln S = A - (16 + n)B \quad (4)$$

Чисельні значення коефіцієнтів A і B визначені експериментально і розраховані теоретично $A = (\Delta G_p^{0'} + \Delta G_p^{0''}) / (2RT)$, $-B = \Delta G_{CH_2}^0 / (2RT)$, (де $\Delta G_p^{0'}$, $\Delta G_p^{0''}$, внесок у вільну енергію Гіббса утворення сублату груп атомів, які утворюють полярні групи; внесок у вільну енергію утворення сублату метиленової групи), добре узгоджуються і дорівнюють, відповідно –1,84 та 0,32.

Зазначене вище дозволило припустити, що АСН можна використовувати в якості осаджувачів та одночасно флотаційних збирачів досліджуваних катіонних ПАР.

Для всіх членів гомологічного ряду АСН $|\Delta G_{\text{утв.субл}}^0| > |\Delta G_{\text{утв.збир}}^0|$, тому вони здатні до взаємодії з поверхнево-активними катіонами з утворенням сублатів, а $|\Delta G_{\text{утв.субл}}^0| > |\Delta G_{\text{адс}}^0|$ — внаслідок цього їхнє флотаційне вилучення перебігає в режимі піночної флотації.

Точка перетину прямих (рис. 5), які описують залежність вільної енергії Гіббса утворення АСН ($\Delta G_{\text{утв.збир}}^0$) і вільної енергії Гіббса адсорбції ($\Delta G_{\text{адс}}^0$) АСН від довжини вуглеводневого радикалу, яка відповідає тетрадецилсульфату натрію (n=14), співпадає з точкою максимуму на кривій залежності ступеня флотаційного вилучення ХГДП від довжини вуглеводневого радикалу АСН. Це можна пояснити, виходячи з уявлень про адсорбційно-міцелярне енергетичне співвідношення (АМЕС) ПАР ($\text{АМЕС} = \Delta G_{\text{адс}}^0 / \Delta G_{\text{міц}}^0$), відповідно якому ефективність збираючої дії АСН максимальна при АМЕС = 1. Використання методу, запропонованого в [9, 30], підтверджено проведеними нами дослідженнями.

Важливою перевагою АСН як осаджувачів та флотаційних збирачів іонів гексадецилпіридинію є те, що їх застосування дозволяє не тільки істотно збільшити ступінь вилучення іонів, але й значно розширити діапазон значень рН, які сприяють їхньому флотаційному вилученню.

Сорбційна мікрофлотація поверхнево-активних речовин

Суть процесу флотаційного вилучення ПАР методом сорбційної мікрофлотації складається з попереднього їхнього зв'язування частинками сорбенту шляхом адсорбції та наступної флотації сорбенту. Згідно нашим дослідженням вимоги, котрі пред'являються до твердих сорбентів іоногенних ПАР задовольняють калій-манган гексаціаноферат (II), н-октадекан, силіцій оксид, ферум(III) гідроксид, алюміній гідроксид. Вони швидко і повністю адсорбують досліджені ПАР з водних розчинів, добре флотуються і при флотації виносять невелику кількість розчину [24, 31].

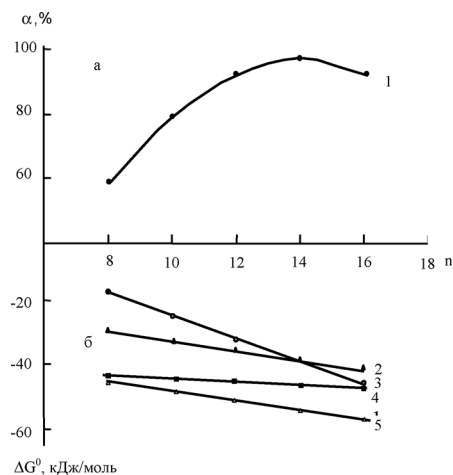


Рис. 5. Вплив числа атомів Карбону (n) в вуглеводневому радикалі АСН на: а – ступінь флотаційного вилучення (α) ХГДП (1) та б – вільну енергію Гіббса адсорбції АСН на межі розділу фаз розчин – повітря $\Delta G^\circ_{\text{адс}}$ (2), вільну енергію Гіббса утворення АСН $\Delta G^\circ_{\text{утв. збир}}$ (3), вільну енергію Гіббса адсорбції сублату на межі розділу фаз розчин – повітря $\Delta G^\circ_{\text{адс. суб}}$ (4) та вільну енергію Гіббса утворення сублату $\Delta G^\circ_{\text{утв. суб}}$ (5)

Незважаючи на велику кількість робіт [32–34], данні по адсорбції ПАР твердими та газоподібними сорбентами суперечні. Не багаточисленні й дані про термодинамічні характеристики процесу адсорбції – практично відсутні дані про вільну енергію Гіббса, як критерію адсорбційної взаємодії [35, 36].

З метою одержання основних характеристик адсорбційної взаємодії була зроблена спроба формального використання, до експериментально одержаних ізотерм адсорбції, деяких теорій адсорбції, розроблених для межі розділу фаз тверде тіло – газ. Перевірена можливість використання теорії адсорбції Ленгмюра, Хілла – де Бура, а також рівняння Фрейндліха [37, 38].

Рівняння Ленгмюра

$$c_p/A = 1/(\beta A_\infty) + c_p/A_\infty, \quad (5)$$

де A – адсорбція, яка відповідає рівноважній залишковій концентрації c_p ; A_∞ – максимальна адсорбція; β – константа, яка пов'язана з константою адсорбційної рівноваги $K = \gamma \beta S_p/S_a$ (γ – число молей розчинника в 1 кг його маси; S_a і S_p площі, які займають на поверхні сорбенту відповідно молекули речовини, адсорбованої з розчину і молекули розчинника), рівняння Фрейндліха

$$\ln A = \ln k + 1/n \ln C_p, \quad (6)$$

де k і n постійні, описують ізотерми на початкових ділянках, які відповідають мономолекулярній адсорбції (в області концентрацій $(0,2-1,4) \cdot 10^{-4}$ моль/дм³).

Рівняння Хілла – де Бура

$$\Theta/(1 - \Theta) + [\ln \Theta - \ln(1 - \Theta)] - \ln C_p = \ln K_1 - K_2 \Theta, \quad (7)$$

де $\Theta = A/A_\infty$ – ступінь заповнення поверхні сорбенту сорбатом; K_1 і K_2 – константи, що характеризують взаємодію адсорбованих іонів і молекул із поверхнею сорбенту та між собою відповідно;

описує ділянку експериментальних ізотерм, яка відповідає незначному заповненню поверхні сорбенту сорбатом ($\Theta = 0,4-0,6$).

Результати розрахунків параметрів, які характеризують адсорбцію ПАР, показали, що досліджувані системи належать до систем з підвищеною вибірковістю адсорбції ($K = (812-1665) \cdot 10^3 \text{ дм}^3/\text{моль}$) (рівняння Ленгмюра) [38]. Значення n (рівняння Фрейндліха), яке характеризує ступінь асоціації молекул ПАР в адсорбційному шарі, більше за одиницю, тобто, можливо припустити, що в процесі адсорбції ПАР гідроксидами феруму (III) і алюмінію поряд з іонами та молекулами беруть участь і міцели. Величини вільної енергії Гіббса адсорбції ($\Delta G_{\text{адс}}^0$), котрі є надійним критерієм ефективності використання даного сорбенту в ролі носія ПАР, які флотуються, достатньо великі та змінюються в межах від $-33,7$ до $-35,5$ кДж/моль.

Для обґрунтування ефективності використання газоподібних сорбентів (флотація) було вивчено адсорбцію на межі розділу фаз розчин ПАР – повітря. Формування адсорбційного шару ДДСН і сульфону НП-3 на межі розділу фаз розчин ПАР – повітря супроводжується меншою зміною $\Delta G_{\text{адс}}^0$ ($-27,0$ – $-27,6$ кДж/моль), ніж на межі розділу фаз розчин ПАР – тверде тіло. Однак, доступність та дешевизна повітря сприяє проведенню адсорбційних процесів у флотаційних апаратах.

Введення сорбенту (носія) – калій-манган гексаціаноферату(II) в розчини досліджуваних катіонних ПАР (рис. 6) не тільки помітно (на 10%) підвищує ступінь їхнього вилучення α із розчинів, але й значно (на 40%) зменшує об'єм розчину, який переходить до пінної фракції. Це зумовлено тим, що введення до розчинів ПАР носія істотно збільшує швидкість синерезису піни і тим самим створює умови для переходу пінної флотації до піночної, яка є більш ефективною [9, 37].

Аналіз експериментальних досліджень показує, що у ряді випадків зі зростанням довжини вуглеводневого радикалу ПАР їх адсорбція на поверхні сорбенту спочатку збільшується, а потім зменшується [8, 24]. Причини такого впливу довжини вуглеводневого радикалу ПАР на їх адсорбцію до кінця не зрозумілі [33].

На наш погляд, сприяти поясненню спостережуваного можуть уявлення про АМЕС ПАР [39], яке є відношення вільної енергії адсорбції ($\Delta G_{\text{адс}}^0$) ПАР на поверхні твердого тіла до вільної енергії міцелоутворення ($\Delta G_{\text{міц}}^0$) ПАР у розчині. Співставлення $\Delta G_{\text{адс}}^0$ та $\Delta G_{\text{міц}}^0$ можливо, так як ці величини визначаються в однакових стандартних станах. В якості стандартного стану при розрахунках $\Delta G_{\text{адс}}^0$ було вибрано мале заповнення адсорбційного шару при малій концентрації рівноважного розчину, а при розрахунках $\Delta G_{\text{міц}}^0$ – розбавлений розчин ПАР [38].

Нами показано, що критерієм адсорбційної здатності ПАР на межі розділу фаз розчин ПАР – тверде тіло може слугувати величина АМЕС [37]. В гомологічному ряду ХАА максимальна адсорбція на поверхні твердого сорбенту спостерігається у того члена гомологічного ряду ХАА, АМЕС якого близько чи дорівнює одиниці (хлорид гексадециламонію) (рис. 7). При АМЕС < 1 (у випадку вищих гомологів ПАР) процес міцелоутворення ПАР в об'ємі розчину термодинамічно більш вигідний. Це узгоджується з результатами дослідів з флотаційного вилучення ХАА за допомогою сорбенту (носія) – тонкодиспергованого н-октадекану. Встановлено, що в гомологічному ряду ХАА краще за допомогою сорбенту флотується хлорид гексадециламонію. Зміна значення рН розчину впливає на величину їхньої адсорбції, та відповідно і на величину АМЕС ПАР.

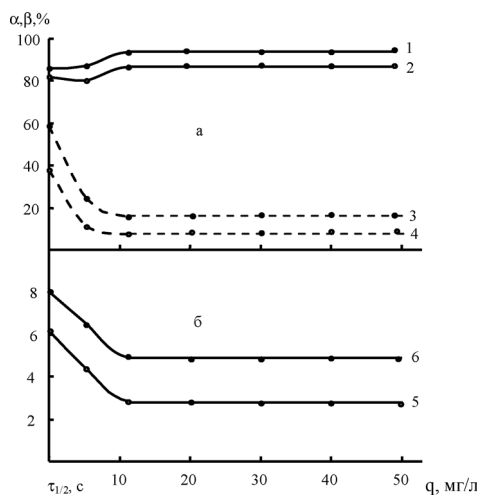


Рис. 6. Вплив домішок (q) калій-манган гексаціаноферату (II) на: а — ступінь флотаційного вилучення (α) ГПХ-3а (1), цетазолу (2) та ступінь переходу розчину до піни (β) ГПХ-3а (3), цетазолу (4); б — швидкість синерезису піни ($\tau_{1/2}$) ГПХ-3а (5), цетазолу (6)

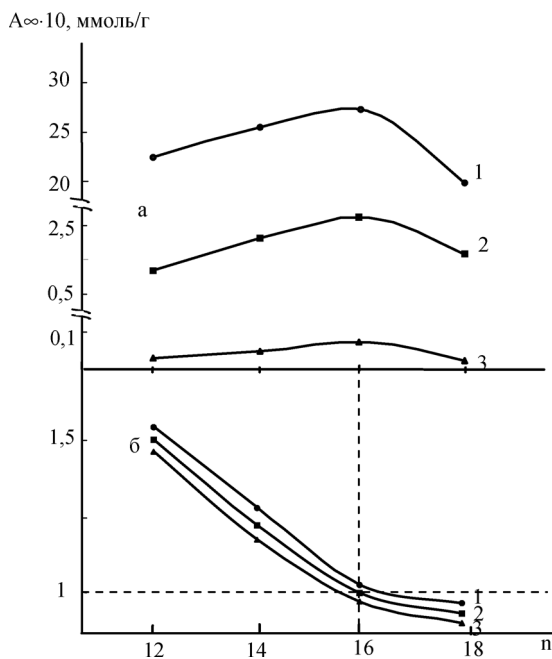


Рис. 7. Вплив числа атомів Карбону (n) в молекулі ХАА на: а — величину їхньої максимальної адсорбції (A_{∞}) на калій-манган гексаціанофераті (II) (1), н-октадекані (2), силіцій оксиді (3) і б — величину АМЕС

Використання сорбційної мікрофлотації для вилучення іоногенних ПАР із техногенних розчинів

Техногенні розчини промислових (машинобудівних, маслоекстракційних) підприємств мають непостійний кількісний та якісний склад. Вони містять органічні (жири, масла, вуглеводи, ПАР та ін.) та неорганічні (солі феруму, хрому та ін.) сполуки, які знаходяться у розчинному, колоїдному, зваженому стані [40–43]. Під впливом температури, тиску, кисню та реагентів забруднювачі можуть підлягати хімічним або фізичним змінам, можливо перебігання біологічних процесів в наслідок дії мікроорганізмів [44, 45]. При викиді в поверхневі водойми без достатнього очищення ці стічні води покривають поверхню води тонким шаром жиру, який утруднює приток свіжого повітря до води, і тим самим затримують процеси самоочищення у водоймах [46, 47].

Очищення таких техногенних розчинів є складною задачею і містить підбір реагентів, які сприяють руйнуванню стабільності систем, та пошук ефективних методів їхнього очищення [36, 40]. Простим та надійним методом очищення є флотаційний, який можна проводити як у відсутності (безреагентна флотація), так і в присутності спеціально підібраних флотореагентів (реагентна флотація) [48, 49].

Спираючись на виконані нами дослідження було запропоновано технологічну схему очищення стічних вод підприємств м. Мелітополя.

Проведені дослідження показали, що флотаційна обробка техногенних розчинів заводу тракторних гідроагрегатів і олійно-екстракційного заводу у відсутності реагентів (пінне фракціонування) дозволяє знизити вміст забруднювачів у воді, але не забезпечує необхідного очищення для скидання їх у міську каналізацію (табл. 1) [50, 51]. Тому для інтенсифікації процесу очищення були використані спеціально підібрані флотаційні реагенти (тобто, проведення процесу в режимі сорбційної мікрофлотації), одночасне введення яких дозволило знизити вміст забруднювачів і показників якості води до вимог, які висуваються в більшості міст України до стічних вод, котрі надходять на біологічне очищення (табл. 2) [52].

Використання флотореагентів (0,5 г CaCO_3 і 0,002 г ВПК-101 на 1 дм^3 води, яка очищувалася) дозволяє не тільки досягти найбільшого ступеня очищення техногенних розчинів за всіма контрольованими показниками, скоротити об'єм води, що переходить у пінний продукт (до 1–2% загального об'єму очищуваної води), але й підвищити швидкість флотації.

Таблиця 1

Склад стічної води МЗТГ

Показники	ПАР, мг/дм ³	ХСК, мг/дм ³	БСК, мг/дм ³	Cl ⁻ , мг/дм ³	SO ₄ ²⁻ , мг/дм ³	Cr ⁶⁺ , мг/дм ³	Fe ³⁺ , мг/дм ³	Жири, мг/дм ³	Завислі речовини, мг/дм ³
До безреагентної флотації	1,1	251,7	193,8	302,8	402,1	0,13	27,3	12,20	411,5
Після безреагентної флотації	0,8	121,5	40,0	245,4	350,8	0,05	15,0	6,0	210,0

Таблиця 2

Склад стічної води МЗТГ після реагентної флотації

Флото- Реагент	ПАР, мг/дм ³	ХСК, мг/дм ³	БСК, мг/дм ³	Cl ⁻ , мг/дм ³	SO ₄ ²⁻ , мг/дм ³	Cr ⁶⁺ , мг/дм ³	Fe ³⁺ , мг/дм ³	Жири, мг/дм ³	Завислі речо- вини, мг/дм ³
CaCO ₃ , 1000 мг/дм ³	0,5	102,3	48,0	215,3	329,5	0,05	5,0	3,0	160,0
ВПК-101, 5 мг/дм ³	0,45	120,4	59,0	204,0	285,0	0,04	1,5	2,5	140,0
CaCO ₃ , 500 мг/дм ³ і ВПК-101, 2 мг/дм ³	0,10	101,4	51,0	184,2	214,7	0,02	0,2	2,0	126,0

Таким чином, з'ясування колоїдно-хімічних закономірностей процесу вилучення досліджуваних ПАР показало, що їх доцільно вилучати із водних розчинів методом пінного фракціонування в кислому (катіонні і аніонні ПАР) та лужному (катіонні ПАР) середовищі при концентрації розчинів, яка не перевищує 150 мг/дм³ і при наявності електролітів (KCl, K₂SO₄, K₃PO₄, NaCl, CaCl₂, MgCl₂). Введення у розчини ПАР калій гексаціанофератів (III, II), які утворюють важкорозчинні сполуки з ПАР, інтенсифікує процес їхнього вилучення методом осаджувальної мікрофлотації (ступінь флотаційного вилучення підвищується до 90%, об'єм піни, яка переходить до розчину, зменшується до 1–5% від загального об'єму розчину, скорочується час флотації для катіонних ПАР до ~5 хв., для аніонних до ~10 хв., діапазон значень рН, сприятливих для флотаційного вилучення, розширюється).

Керуючись уперше одержаними значеннями розчинності продуктів взаємодії хлориду гексадецилпіридинію з алкілсульфатами натрію без та при наявності електролітів у розчині, дійшли висновку, що процес флотаційного вилучення катіонних ПАР із водних розчинів за допомогою органічних осаджувачів (алкілсульфати натрію) є ефективним — ступінь флотаційного вилучення хлориду гексадецилпіридинію максимальний при введенні в розчин тетрадецилсульфату натрію, АМЕС якого дорівнює одиниці.

Експериментально доведено, що введення сорбенту (калій-манган гексаціаноферату(II), ферум(III) гідроксиду, алюмінію гідроксиду) підвищує на 10–20% ступінь вилучення ПАР із розчинів, на 40% зменшує об'єм розчину, який перейшов до пінної фракції та підвищує у 2–4 рази швидкість флотаційного вилучення ПАР із водних розчинів методом сорбційної мікрофлотації.

Оцінка адсорбційної здатності ПАР на межі розділу фаз розчин ПАР – тверде тіло (флотаційний сорбент) і розчин – газ (бульбашки повітря) показала, що формування адсорбційного шару ПАР на межі розділу фаз розчин ПАР – повітря супроводжується меншими змінами вільної енергії Гіббса адсорбції ($\Delta G_{\text{адс}}^0$), ніж на межі розділу фаз розчин ПАР – флотаційний сорбент, проте це не зменшує переваги використання повітря в якості сорбенту [31].

В ході експерименту було вдосконалено флотаційний метод вилучення іоногенних ПАР з водних розчинів шляхом переходу від пінного фракціонування до осаджувальної або сорбційної мікрофлотації.

Науково обґрунтовані методи вилучення ПАВ із техногенних розчинів і стічних вод та вирішені конкретні технологічні завдання зв'язані з вилученням іоногенних ПАВ із модельних розчинів, що містять велику кількість електролітів ($100\text{--}500\text{ мг/дм}^3$), із техногенних розчинів Мелітопольського заводу тракторних гідроагрегатів і Мелітопольського олійноекстракційного заводу [50, 51].

Література

1. 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. — 6 с.
2. Державні санітарні правила і норми. “Вода питна. Гігієнічні вимоги до якості води централізованого господарсько-питного водопостачання”. — МОЗ України від 23.12.96 р. — № 333.
3. Аналитический контроль за содержанием ПАВ и сырья для них в различных объектах окружающей среды / Под ред. П.А. Петрова. — Белгород: ВНИИПАВ, 1991. — 80 с.
4. Справочное руководство по компонентному составу водостоков и сточных вод различных производств / Л. М. Климовицкая, Ю. С. Котов, Ю. Н. Почкин, Ю. М. Дедков, В. З. Лапытова. — Казань: Изд-во Казанского ун-та, 1992. — 82 с.
5. Обобщенный перечень предельно-допустимых концентраций (ПДК) и ориентировочно безопасных уровней воздействия (ОБУВ) вредных веществ для воды рыбохозяйственных водоемов / С. Н. Анисимова, Л. А. Лесников, Т. В. Минева, С. Ф. Ляшенко. — М.: ВНИРО, 1990. — 46 с.
6. Збірник офіційних текстів кодексів України. Водний кодекс України. — Львів: Інтелект-Захід, 2004. — С. 805–842.
7. Когановский А. М., Клименко Н. А. Физико-химические основы извлечения поверхностно-активных веществ из водных растворов и сточных вод. — К.: Наукова думка, 1978. — 176 с.
8. Пушкарев В. В., Трофимов Д. И. Физико-химические особенности очистки сточных вод от ПАВ. — М.: Химия, 1975. — 144 с.
9. Стрельцова О. О. Фізико-хімічні основи процесу флотаційного виділення іоногенних поверхнево-активних речовин із водних розчинів та стічних вод / Одес. держ. ун-т. — Одеса: Астропринт, 1997. — 140 с.
10. Дерягин Б. В., Духин С. С., Рулев Н. Н. Микрофлотация: Водоочистка, обогащение. — М.: Химия, 1986. — 112 с.
11. Свиридов В. В. Физико-химические основы процессов микрофлотации / В. В. Свиридов, А. В. Свиридов, А. Ф. Никифоров. — Екатеринбург: ГОУ ВПО УГЛТУ: ГОУ ВПО УГТУ — УПИ, 2006. — 578 с.
12. Коагуляция, флокуляция, флотация и фильтрование в технологии водоподготовки / В. В. Гончарук, И. И. Дешко, Н. Г. Герасименко, А. А. Баран, И. М. Соломенцева, Т. З. Сотскова, Н. В. Ярошевская // Химия и технол. воды. — 1998. — Т. 20, № 1. — С. 19–32.
13. Скрылев Л. Д., Стрельцова Е. А., Скрылева Т. Л. Флотационное выделение катионных ПАВ алкилкарбоксилатами калия // Химия и технол. воды, 1998. — Т. 20, № 3. — С. 311–316.
14. Солдаткина Л. М. Коллоидно-химические основы флотационного выделения ионогенных ПАВ. Дис... канд. хим. наук.: 11.00.11. — Одесса, 1993. — 150 с.
15. Стрельцова Е. А., Хромышева Е. А. Флотационное выделение пеназолина из водных растворов и сточных вод // Вопр. химии и хим технол. — 2000. — № 1. — С. 233–235.
16. Стрельцова Е. А., Хромышева Е. А. Флотационное выделение катионных ПАВ // Химия и технол. воды. — 2000. — Т. 22, № 3. — С. 259–267.
17. Стрельцова Е. А., Хромышева Е. А. Закономерности пенного фракционирования некоторых технических ПАВ // Вісн. Одес. націон. ун-ту. Серія «Хімія». — 2001. — Т. 6, вип. 5. — С. 123–127.
18. Стрельцова Е. А., Хромышева Е. А. Флотационное выделение анионных ПАВ // Материалы международной научно-технической конференции «Современные проблемы химической технологии неорганических веществ». — Одесский госуд. политех. универ., 2001. — С. 222–225.
19. Абрамзон А. А. Поверхностно-активные вещества. Свойства и применение. — Л.: Химия, 1981. — 304 с.
20. Стрельцова Е. А., Хромышева Е. А. Синерезис пен, стабилизированных некоторыми техническими ПАВ // Труды Одес. политех. ун-та. — 2002. — вып. 1(17). — С. 194–196.

21. Стрельцова Е. А., Хромышева Е. А. Синерезис пен растворов поверхностно-активных веществ // Изв. вузов. Горный журнал, Екатеринбург. — 2002. — № 6. — С. 94–97.
22. Хаскова Т. Н., Кругляков П. М. Исследование уноса жидкости с пеной в процессах поверхностного концентрирования ПАВ и очистки сточных вод // Коллоид. ж. — 1989. — Т. 51, № 2. — С. 325–332.
23. Старостина О. И., Александрович Х. М., Кориун Э. Ф. О пенообразующей способности первичных алкилсульфатов натрия // Вес-ці АН БССР. Сер. хім. н. — 1983. — № 1. — С. 36–39.
24. Стрельцова Е. А. Фізико-хімічні основи флотаційного виділення іоногенних ПАВ: Дис... д-ра хім. наук.: 02.00.23 / Фізико-хім. ін-т. захисту навк. серед. і людини Мін-ва. освіти та НАН України. — Одеса, 1997. — 434 с.
25. Воловач О. В. Коллоїдно-хімічні закономірності вилучення солей гексадецилпіридинію із водних розчинів: Дис... канд. хім. наук.: 02.00.11. — Одеса, 2006. — 135 с.
26. Скрылев Л. Д., Свиридов В. В. К вопросу об эффективности флотационного метода выделения ПАВ // Журн. прикл. химии. — 1974. — Т. 47, № 1. — С. 102–106.
27. Стрельцова Е. А., Хромышева Е. А. Влияние электролитов на растворимость алкилсульфатов гексадецилпиридиния // Труды Одес. политех. ун-та. — 2004. — вып. 2(22). — С. 265–269.
28. Флотационное выделение катионных ПАВ, предварительно осажденных ферри- и ферроцианидом калия / Л. Д. Скрылев, Е. А. Стрельцова, Т. Л. Скрылева, Л. М. Солдаткина // Изв. вузов. Химия и хим. технол. — 1996. — Т. 39, № 1–2. — С. 68–70.
29. Свиридов В. В. Физико-химические закономерности процесса флотационного выделения поверхностно-активных веществ. Дис... канд. хім. наук.: 02.00.11. — Свердловск, 1974. — 171 с.
30. Скрылев Л. Д., Сазонова В. Ф. Коллоидно-химические основы защиты окружающей среды от ионов тяжелых металлов. Ионная флотация. — К.: УМК ВО, 1992. — 215 с.
31. The Influence of the Alkylammonium Chlorides Hydrocarbon Radical Length of their Adsorption by Flotation Carriers // E. A. Streltsova, L. D. Skrylev, A. F. Tymchuk, E. A. Hromisheva // Abstract of IV Ukrainian — Polish Symposium «Theoretical and Experimental Studies of Interfacial Phenomena and Their Technological Applications». — Odessa, 2000. — P. 203–204.
32. Смолин С. К., Клименко Н. А., Тимошенко М. Н. Равновесная адсорбция ПАВ активными углями различной пористостой структуры // Химия и технол. воды. — 1991. — Т. 13, № 6. — С. 495–499.
33. Парфит Г., Рочестер К. Адсорбция из растворов на поверхности твердых тел / Пер. с англ. Б. Н. Тарасевич под ред. Парфит Г. — М.: Мир, 1986. — 488 с.
34. Федорова А. Ф., Абрамзон А. А. Уравнения адсорбции ПАВ из растворов на твердых поверхностях // Ж. прикл. химии. — 1993. — Т. 66, № 8. — С. 1776–1786.
35. Когановский А. М., Левченко Т. М., Кириченко В. А. Адсорбция растворенных веществ. — К.: Наукова думка, 1977. — 222 с.
36. Очистка и использование сточных вод в промышленном водоснабжении /А. М. Когановский, Н. А. Клименко, Т. М. Левченко и др. — М.: Химия, 1983. — 286 с.
37. Influence of the Hydrocarbon Chain Length of Alkylammonium Chlorides of their Adsorption by Flotation Carriers / E. A. Streltsova, L. D. Skrylev, A. F. Tymchuk, E. A. Hromisheva // Adsorption Science and Technology. — 2000. — Vol. 18, N 10. — P. 865–872.
38. Streltsova E. A., Hromisheva E. A., Tymchuk A. F. The Adsorption of anionic surfactants by Iron (III) and Aluminium Hydroxides // Adsorption Science and Technology. — 2002. — Vol. 20, № 8. — P. 757–765.
39. Скрылев Л. Д., Стрельцова Е. А., Скрылева Т. Л. Адсорбционно-мицеллярное энергетическое соотношение ПАВ, как критерий их пенообразующей способности // Изв. вузов. Химия и хим. технол. — 1985. — Т. 28, № 4. — С. 62–66.
40. Фізико-хімічні основи технології очищення стічних вод / А. К. Запольский, Н. А. Мішкова-Клименко, І. М. Астерлін, М. Т. Брик, П. І. Гвоздяк, Т. В. Князькова — К.: Лібра, 2000. — 552 с.
41. Фрог Б. Н., Левченко А. П. Водоподготовка: Учебн. пособие для вузов. — М.: Изд-во МГУ, 1996. — 680 с.
42. Клименко Н. А., Тимошенко М. Н. Физико-химические методы очистки промышленных сточных вод от синтетических поверхностно-активных веществ // Химия и технол. воды. — 1993. — Т. 15, № 7–8. — С. 534–566.
43. Справочное руководство по компонентному составу водосточков и сточных вод различных производств / Л. М. Климовицкая, Ю. С. Котов, Ю. Н. Почкин, Ю. М. Дедков, В. З. Лапытова. — Казань: Изд-во Казанского ун-та, 1992. — 82 с.
44. Бочаров В. В., Перегудин Ю. Ф. О взаимосвязи коллоидно-химических и гигиенических характеристик ПАВ, загрязняющих водоемы // Коллоид. ж. — 1988. — Т. 50, № 5. — С. 985–988.

45. Возная Н. Ф. Химия воды и микробиология: Учеб. пособие для вузов. — 2-е изд., перераб. и доп. — М.: Высш. школа, 1979. — 340 с.
46. Матов Б. М. Флотация в пищевой промышленности. — М.: Пищевая промышленность. — 1976. — 167 с.
47. Березуцький В. В., Терновська О. І., Одарюк П. В. Дослідження очищення стічних вод від жирових забруднень // Хім. пром-вість України. — 1999. — № 3. — С. 4
48. Кульский Л. А., Накорчевская В. Ф. Химия воды: Физико-химические процессы обработки природных и сточных вод. — К.: Вища школа. Головное изд-во, 1983. — 240 с.
49. Запольский А. К., Баран А. А. Коагулянты и флокулянты в процессах очистки воды. Свойства. Получение. Применение. — Л.: Химия, Ленингр. Отд-ние, 1987. — 203 с.
50. Стрельцова Е. А., Хромышева Е. А. Применение флотации для очистки сточных вод маслоэкстракционных предприятий // Вісн. Одес. націон. ун-ту. Серія «Хімія». — 2004. — Т. 9, вип. 3. — С. 83–88.
51. Стрельцова Е. А., Хромышева Е. А. Флотационная очистка сточных вод машиностроительных предприятий // Вопросы химии и хим. технологии. — 2002. — № 5. — С. 271–274.
52. Правила приймання стічних вод підприємств, установ і організацій в систему каналізації м. Одеси. — Одеса, 1998. — 121 с.

Е. А. Стрельцова¹, Е. А. Хромышева²

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

²Мелитопольский государственный педагогический университет,
кафедра неорганической химии и методики преподавания химии,
72312, Украина, г. Мелитополь, ул. Ленина, 20

**ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИОНОГЕННЫХ ПАВ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ МЕТОДОМ
ОСАДИТЕЛЬНОЙ И СОРБЦИОННОЙ МИКРОФЛОТАЦИИ**

Резюме

Установлены коллоидно-химические закономерности извлечения ионогенных ПАВ из водных растворов методами осадительной и сорбционной микрофлотации в сравнении с методом пенного фракционирования и разработаны эффективные способы очистки техногенных растворов, содержащих ПАВ. Экспериментально подтверждена возможность интенсификации процесса флотационного извлечения ПАВ (хлориды алкиламмония и алкилпиридиния, ГИПХ-3а, цетазол, пеназолин, ДДСН и сульфонол НП-3) путем введения в их растворы неорганических осадителей (калий гексацианоферрат(III, II)) или сорбентов (калий-манганец гексацианоферрат(II), *n*-октадекан, оксид кремния, гидроксид железа(III) и гидроксид алюминия). Термодинамически обосновано использование алкилсульфатов натрия в качестве эффективных осадителей и одновременно флотационных собирателей исследуемых ПАВ. Установлены закономерности адсорбции ионогенных ПАВ на границе раздела фаз раствор ПАВ — твердое тело

Ключевые слова: микрофлотация, адсорбция, поверхностно-активное вещество (ПАВ), осадитель, сублат, сорбент, очистка сточных вод.

E. A. Streltsova¹, E. A. Chromysheva²

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

²Melitopol State Pedagogical University,
Department of Inorganic Chemistry and Method Teaching of Chemistry
20, Lenin St, Melitopol, 71312, Ukraine

THE ISOLATION OF IONOGENIC SURFACTANTS FROM AQUEOUS SOLUTIONS BY PRECIPITATING AND SORPTION MICROFLOTATION METHODS

Summary

The manuscript is devoted to the establishment of colloid-chemical regularities of the ionogenic surfactants and flotation isolation process by precipitating and sorption microflotation methods in comparison with foam fractionating method and to the working out of the effective methods of their isolation from aqueous and technogenic solutions and sewage. The possibility of the surfactants (chlorides alkylammonium and alkylpyridinium, GIPH-3a, cetazole, pinazolyne, dodecylsulfate, sulfonole NP-3) flotation isolation process intensification by introducing inorganic precipitants (potassium hexacyanoferrates(III, II)), or sorbent (potassium-manganese hexacyanoferrate(II), *n*-octadecane, silicon oxide, iron(III) hydroxide and aluminum hydroxide) to their solutions experimentally confirmed allows to recommend them for the improvement. The use of sodium alkylsulfates as effective precipitants and at the same time as flotation collectors of the cationic surfactants studied has been thermodynamically proved. The regularities of ionogenic surfactants adsorption on the surfactant solution – solid interface boundary have been stated.

Keywords: microflotation, adsorption, surfactant, precipitant, substrate, sorbent, purifying sewage.

УДК 543.426: 546.661: 541.49

Ю. В. Скрипинец, Д. И. Александрова, А. В. ЕгороваФизико-химический институт им. А. В. Богатского НАН Украины
Люстдорфская дорога, 86, Одесса, 65080, Украина**ЛЮМИНЕСЦЕНТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДНК С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
В КАЧЕСТВЕ ЗОНДА КОМПЛЕКСНОГО СОЕДИНЕНИЯ ТЕРБИЯ
С ЭНРОФЛОКСАЦИНОМ**

Установлено увеличение интенсивности 4f-люминесценции тербия(III) в его комплексе с энрофлоксацином в присутствии двуспиральной ДНК. В оптимальных условиях интенсивность люминесценции тербия пропорциональна концентрации ДНК в интервале 1,0–1500 нг/мл (предел обнаружения 0,5 нг/мл).

Ключевые слова: люминесценция, тербий, энрофлоксацин, ДНК.

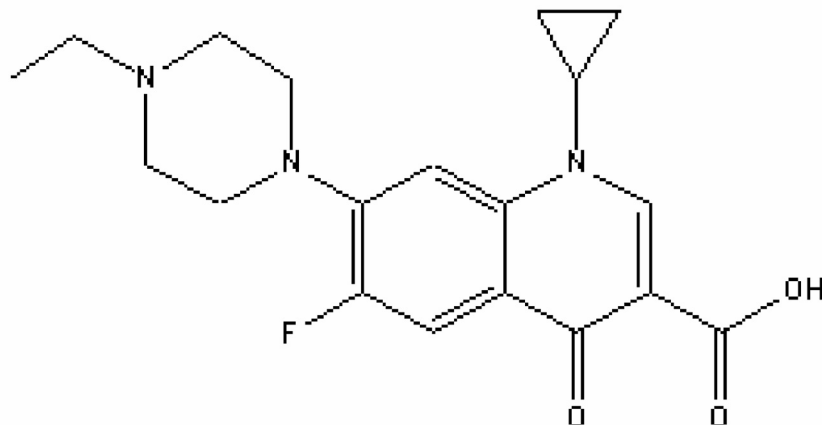
Определение микроколичеств нуклеиновых кислот относится к актуальным задачам биоаналитической химии [1]. Для их решения используют люминесцирующие органические красители: этидий бромид [2], Hoechst 33258 [3], YOYO и TOTO [4, 5]. Наиболее чувствительными из органических красителей являются Oli Green и Pico Green [6, 7]. Необходимо отметить, что большинство органических красителей, применяемых для люминесцентного определения ДНК, относятся к весьма дорогостоящим веществам, а некоторые из них (этидий бромид) обладают канцерогенными свойствами.

Наряду с органическими зондами для люминесцентного определения ДНК применяют металлокомплексы [8, 9], в том числе комплексные соединения лантанидов [10–14], люминесценция которых является результатом эффективной внутримолекулярной передачи энергии с возбужденного триплетного уровня органической части молекулы на возбужденный уровень центрального иона. Для этих комплексов характерно наличие узких полос в спектрах люминесценции, большое стоксовское смещение, длительное время жизни, что позволяет уменьшить влияние биоматрицы.

Известно, что в комплексах Eu(III) и Tb(III) с рядом антибиотиков фторхинолонового ряда, обладающих аффинитетом к молекулам ДНК, реализуется сенсibilизированная 4f-люминесценция лантанидов. Известны работы по люминесцентному определению ДНК с использованием комплексных соединений Tb(III) с норфлоксацином [15], энноксацином [16] и дифлоксацином [17]. Нами в предварительных экспериментах было обнаружено, что комплекс Tb(III) с энрофлоксацином по чувствительности детекции ДНК не уступает лучшей аналитической форме среди лантанидных комплексов (Tb(III) –дифлоксацин). В данной работе показана возможность применения комплексного соединения Tb(III) с энрофлоксацином для высокочувствительного определения ДНК.

Предлагаемый люминесцентный зонд Tb-Энрофлоксацин (Tb-ЭФ) характеризуется высокой кинетической устойчивостью, растворимостью в воде, получением оптимального аналитического сигнала при физиологическом значении pH без применения мицеллярных сред, простотой приготовления.

Цель данной работы состояла в разработке методики люминесцентного определения ДНК с помощью водорастворимого комплексного соединения тербия с энрофлоксацином.



Энрофлоксацин (1-циклопропил-7-(4-этил-1-пиперазинил)-6-фтор-1,4-дигидро-4-оксо-3-хинолонкарбоновой кислоты)

Материалы и методы

Все растворы готовили с использованием бидистиллированной воды.

Использовали стандартный раствор (0,01 М) хлорида тербия (III), который готовили из оксида высокой чистоты (Sigma, 99,99%) растворением в хлористоводородной кислоте. Концентрацию тербия (III) в полученном растворе стандартизовали комплексометрически. Исходный раствор энрофлоксацина (1 мМ) (Riedel-de-Haen, Seelze) готовили растворением точной навески в воде и хранили при температуре 4 °С. Рабочие растворы готовили соответствующим разбавлением водой. Буферный раствор (10 мМ) 3-(N-морфолино)пропансульфоновой кислоты (MOPS) (Sigma) готовили растворением 2,093 г MOPS в 900 мл воды с последующим добавлением 0,1 М NaOH до pH 7,4 и разбавлением раствора до 1000 мл водой.

Исходный раствор высокополимерной двуспиральной ДНК тимуса теленка (Sigma) (1,0 мг/мл), готовили растворением точной навески в воде и хранили при температуре 4 °С. Все использованные реактивы были квалификации ч.д.а. или х.ч. Спектры люминесценции и возбуждения, а также времена жизни регистрировали с помощью люминесцентного спектрометра Aminco – Bowman Series 2 (SLM – Aminco, Rochester, NY) с ксеноновой лампой 150W. Для измерения времени жизни возбужденного состояния ионов тербия(III) использовали возбуждение образца импульсами света длительностью до 5 мс, с временным разрешением 10 мкс и 30 повторами. Для вычисления значений времени жизни обсчитывали кривые затухания с использованием программы Microcal Origin 6.0 software (1991–1999, Northampton, USA).

Спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре UV-2401 PC (Shimadzu).

Значения pH растворов измеряли на pH-метре Lab 850 (Schott Instruments GmbH, Germany) со стеклянным электродом, калибровку которого проводили с помощью стандартных буферных растворов. Все измерения проводили при комнатной температуре (21–23 °С).

Результаты и их обсуждение

Спектр поглощения энрофлоксацина в водном растворе характеризуется наличием двух интенсивных полос в УФ-области спектра с максимумами при 276 нм ($\epsilon = 3,70 \times 10^4 \text{ л} \times \text{моль}^{-1} \times \text{см}^{-1}$) и 316 нм ($\epsilon = 1,13 \times 10^4 \text{ л} \times \text{моль}^{-1} \times \text{см}^{-1}$). Триpletный уровень лиганда (Т), рассчитанный из спектров фосфоресценции его комплекса с гадолинием при 77°К, составляет 21050 см^{-1} и превышает энергию уровня первого возбужденного состояния ионов Tb^{3+} ($^5\text{D}_4$; 20500 см^{-1}), что определяет возможность внутримолекулярной передачи поглощенной энергии лиганда на энергетический уровень лантанида.

Спектры люминесценции (а, б) и возбуждения (в) комплекса тербия с ЭФ в присутствии ДНК представлены на рис. 1.

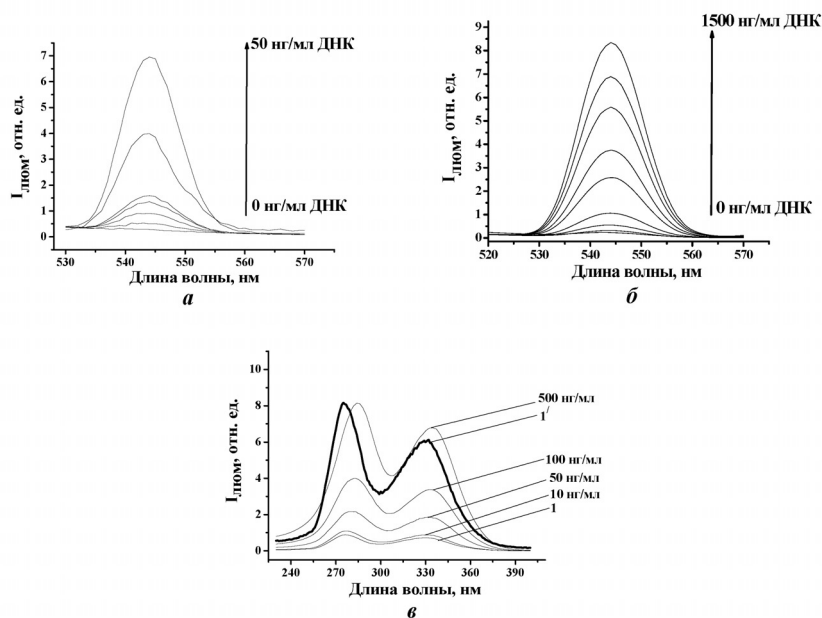


Рис. 1. Спектры люминесценции (а, б) и возбуждения (в) комплекса Tb – ЭФ в присутствии ДНК (рН 7,4), записанные при разных усилениях и щелях прибора: а — $C_{\text{Tb}^{3+}} = C_{\text{ЭФ}} = 1 \times 10^{-7} \text{ М}$; $C_{\text{ДНК}} = 1\text{--}50 \text{ нг/мл}$; б — $C_{\text{Tb}^{3+}} = C_{\text{ЭФ}} = 1 \times 10^{-6} \text{ М}$; $C_{\text{ДНК}} = 50\text{--}1500 \text{ нг/мл}$; в — $C_{\text{Tb}^{3+}} = C_{\text{ЭФ}} = 1 \times 10^{-6} \text{ М}$; $C_{\text{ДНК}} = 10\text{--}500 \text{ нг/мл}$; I' – холостая проба при 10-кратном увеличении; $\lambda_{\text{эмис}} = 545 \text{ нм}$

Установлено, что при добавлении раствора ДНК (рис. 1 а, б) к комплексу Tb – ЭФ происходит резкое увеличение интенсивности люминесценции по сравнению с $I_{\text{люм}}$ двойного комплекса Tb – ЭФ. В спектре возбуждения комплекса Tb – ЭФ в присутствии двуспиральной ДНК наблюдается батхромный сдвиг на 10 нм по сравнению с комплексом Tb – ЭФ (рис. 1 в), что подтверждает взаимодействие в системе Tb – ЭФ – ДНК.

Увеличение времени жизни возбужденного состояния $^5\text{D}_4$ ионов Tb(III) в тройных системах является свидетельством уменьшения безызлучательной потери энергии возбуждения в тройной системе, что приводит к увеличению ин-

тенсивности люминесценции ионов Tb(III). Время жизни двойного комплекса Tb – ЭФ (52 мкс) резко увеличивается при добавлении 1500 нг/мл ДНК до 725 мкс (рис. 2).

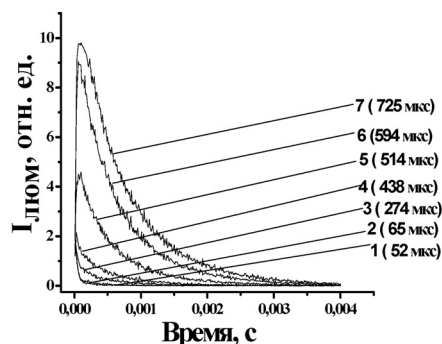


Рис. 2. Кривые затухания люминесценции комплекса Tb-ЭФ в отсутствие (1) и в присутствии ДНК (нг/мл): 2 – 10; 3 – 50; 4 – 100; 5 – 500; 6 – 1000; 7 – 1500 ($C_{Tb^{3+}} = C_{ЭФ} = 1 \times 10^{-6}$ моль/л, pH 7.4)

Изучены спектры поглощения комплекса Tb – ЭФ в отсутствие и в присутствии ДНК. Установлено, что при добавлении раствора ДНК к комплексу Tb – ЭФ одновременно происходит гипохромный сдвиг двух полос поглощения ЭФ, а так же bathochromный сдвиг на 5 нм (с 276 нм до 281 нм), что подтверждает интеркаляционный механизм взаимодействия данного зонда с молекулами ДНК (рис. 3).

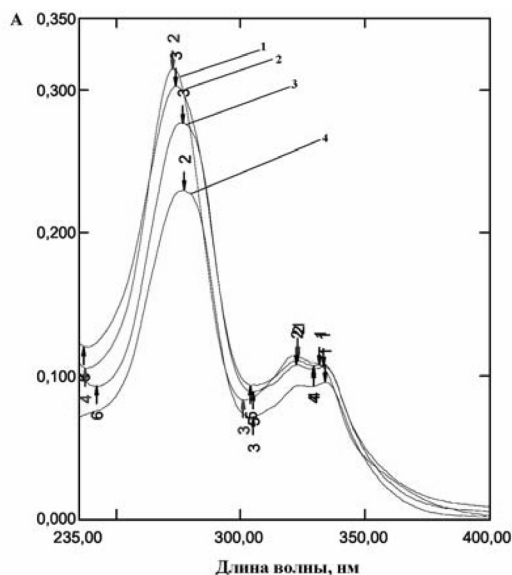


Рис. 3. Изменение спектра поглощения комплекса Tb – ЭФ в отсутствие (1) и в присутствии ДНК (2 – 2×10^{-5} М, 3 – 5×10^{-5} М, 4 – 1×10^{-4} М; $C_{Tb^{3+}} = C_{ЭФ} = 1 \times 10^{-5}$ М)

Интенсивность люминесценции комплекса Tb–ЭФ–ДНК зависит от pH среды и максимальна в интервале pH 7,0–8,0. Для получения оптимального значения pH использовали 2 мл буферного раствора MOPS.

Максимальное увеличение $I_{\text{люм}}$ Tb–ЭФ–ДНК наблюдается при равных концентрациях Tb(III) и ЭФ (1×10^{-6} М и 1×10^{-7} М для определения ДНК в интервалах концентраций 1–50 нг/мл и 50–1500 нг/мл, соответственно).

Изучено влияние на люминесценцию Tb – ЭФ и Tb – ЭФ – ДНК органических растворителей, поверхностно-активных веществ (ПАВ), ТОФО. Установлено, что в обеих системах ПАВ разной природы и ТОФО практически не влияют на $I_{\text{люм}}$, а органические растворители её уменьшают на 40% (ацетон, изопропанол) и на 10–15% (метанол, этанол, диметилформамид, диметилсульфоксид). Максимальная люминесценция наблюдается в водной среде.

Влияние посторонних веществ

Для изучения влияния посторонних веществ на интенсивность люминесценции комплекса Tb – ЭФ – ДНК использовали раствор (контрольный образец), содержащий 500 нг/мл ДНК и 1,0 мкМ комплекса Tb – ЭФ, который смешивали с различными количествами посторонних веществ. $I_{\text{люм}}$ измеряли согласно стандартной процедуре и сравнивали с $I_{\text{люм}}$ контрольного образца. Как видно из таблицы 1, ионы металлов, в основном присутствующие в биообъектах (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}), незначительно влияют на $I_{\text{люм}}$, в то время как H_2PO_4^- -ионы значительно понижают $I_{\text{люм}}$ при концентрации > 10 мкМ. Это исключает применение фосфатного буфера для изучения взаимодействия в системе Tb – ЭФ – ДНК.

Таблица 1

Влияние посторонних веществ на $I_{\text{люм}}$ комплекса Tb – ЭФ – ДНК
($C_{\text{Tb}}^{3+} = C_{\text{ЭФ}} = 1 \times 10^{-6}$ М, $C_{\text{ДНК}} = 500$ нг/мл, pH = 7,4)

Постороннее вещество	Концентрация (10^{-6} М)	Относительное изменение $I_{\text{люм}}$ системы Tb – ЭФ- ДНК (%)
NaCl	100	–4,3
KCl	100	–5,8
CaCl_2	50	–4,7
NH_4NO_3	100	–5,6
MgCl_2	100	–5,1
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	10	+2,3
NaH_2PO_4	10	–9,5
HSA*	0,5	+3,1
Глюкоза	500	–4,2
Лактоза	400	+5,8
L-лизин	200	+2,2
L-аланин	200	+2,3
Додecilсульфат Na	0,1	–7,6

*сывороточный альбумин человека, мкг/мл

Из приведенных в таблице 1 данных следует, что влияние рассматриваемых посторонних веществ на интенсивность люминесценции комплекса Tb – ЭФ – ДНК незначительно, а соответствующие отклонения сопоставимы с погрешностью измерения.

Люминесцентное определение ДНК

Интенсивность люминесценции тербия в системе Tb-ЭФ-ДНК пропорциональна концентрации ДНК в интервалах 1–50 нг/мл и 50–1500 нг/мл (рис. 4, а и 4, б). Уравнение градуировочных графиков для соответствующих концентрационных интервалов: $(I-I_0)/I_0 = 0.041 + 0.489c$ ($R = 0.9995$) и $(I-I_0)/I_0 = -0.291 + 0.022c$ ($R = 0.9993$), где c – концентрация ДНК (нг/мл). Предел обнаружения ДНК предлагаемым методом, рассчитанный с использованием 3 σ -критерия, составляет 0,5 нг/мл.

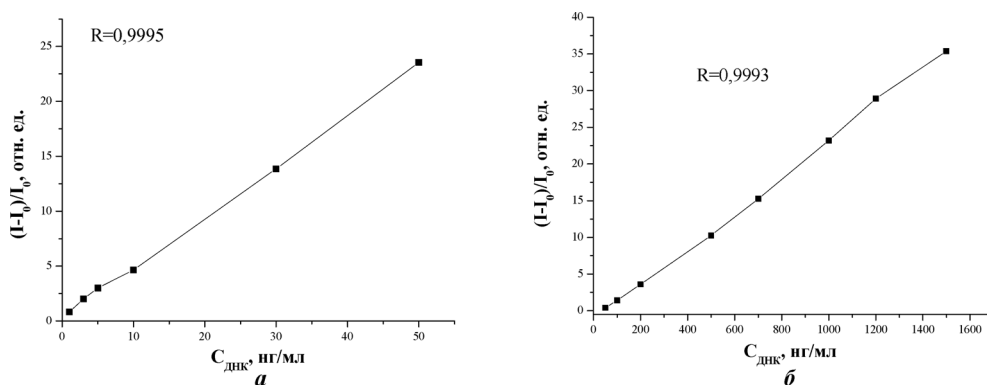


Рис. 4. Градуировочные графики для определения ДНК в концентрационных интервалах: а – 1–50 нг/мл; ($C_{Tb^{3+}} = C_{ЭФ} = 1 \times 10^{-7}$ М); б – 50–1500 нг/мл ($C_{Tb^{3+}} = C_{ЭФ} = 1 \times 10^{-6}$ М)

Сравнение чувствительности определения ДНК с помощью комплекса Tb-ЭФ и других известных флуоресцентных зондов представлено в таблице 2. Предложенный в данной работе зонд по пределу обнаружения превосходит в 20 раз наиболее широко используемый для люминесцентного определения ДНК этидий бромид, не являясь канцерогенным в отличие от последнего.

Таблица 2

Пределы обнаружения нуклеиновых кислот с использованием флуоресцентных проб

Флуоресцентные пробы	Нуклеиновая кислота	Предел обнаружения, нг/мл	Литература
Этидий бромид	ДНК	10	[2]
Hoechst 33258	ДНК	5,6	[3]
YOYO, TOTO	ДНК	0,5	[4, 5]
PicoGreen	ДНК	0,025	[6, 7]
OliGreen	ДНК	0,1	[6, 7]

Окончание таблицы 2

Флуоресцентные пробы	Нуклеиновая кислота	Предел обнаружения, нг/мл	Литература
Al ³⁺ -8-гидроксихиолин	ДНК / РНК	13 / 130	[8]
Y ³⁺ - БФМПГД-ЦТМАБ	ДНК / РНК	14 / 21	[9]
Tb ³⁺ -Тирон	ДНК / РНК	1 / 0,6	[10]
Eu ³⁺ - тетрациклин	ДНК	10 / 3	[11]
Tb ³⁺ -1,10- фенантролин	ДНК / РНК	100 / 200	[12]
EDTA-Eu-β-дикетон	ДНК	6,0 (пМ)	[13]
Tb- БФМПГД-ЦТМАБ	ДНК / РНК	9 / 5	[14]
Tb ³⁺ -норфлоксацин	ДНК / РНК	0,9 / 0,6	[15]
Tb ³⁺ -эноксацин	ДНК	5,0	[16]
Tb ³⁺ -дифлоксацин	ДНК	0,5	[17]
Tb ³⁺ -энрофлоксацин	ДНК	0,5	Данная работа

Методика определения

Растворы соответствующих концентраций помещали в мерные колбы объемом 10 мл в следующем порядке:

а) для интервала концентраций ДНК 1,0–50 нг/мл: 0,1 мл рабочего раствора Tb³⁺ (10⁻⁵ М), 0,1 мл рабочего раствора энрофлоксацина (10⁻⁵ М) и 2,0 мл буферного раствора (MOPS); далее к смеси добавляли различные объемы от 0,1 до 0,5 мл рабочих растворов ДНК (100 нг/мл, 1 мкг/мл).

б) для интервала концентраций ДНК 50–1500 нг/мл: 1,0 мл рабочего раствора Tb³⁺ (10⁻⁵ М), 1,0 мл рабочего раствора энрофлоксацина (10⁻⁵ М) и 2,0 мл буферного раствора (MOPS); далее к смеси добавляли различные объемы от 0,5 до 1,5 мл рабочих растворов ДНК (1 мкг/мл, 10 мкг/мл).

После доведения водой пробы до метки, растворы выдерживали 10 мин. при комнатной температуре. Интенсивность люминесценции измеряли в 1 см кварцевой кювете при $\lambda_{\text{возб.}} = 340$ нм и $\lambda_{\text{эмис.}} = 545$ нм.

Количественное определение ДНК в модельных образцах, содержащих смесь сывороточного альбумина человека (HSA), аминокислот и нескольких ионов металлов (табл. 3), проводили методом «введено – найдено» по градуировочным графикам, которые получали в оптимальных условиях. Измеряли интенсивность люминесценции при 545 нм, в каждой точке вычисляли $(I-I_0)/I_0$, где I_0 – интенсивность люминесценции контрольной пробы (двойной комплекс), а I – интенсивность люминесценции комплекса в присутствии ДНК. Полученные результаты, приведенные в таблице 3, указывают на возможность люминесцентного определения ДНК в широком интервале концентраций с удовлетворительными метрологическими характеристиками.

Таким образом, разработана высокочувствительная простая методика определения ДНК, основанная на значительном увеличении интенсивности люминесценции комплекса Tb – ЭФ в присутствии двуспиральной ДНК.

Таблица 3

Результаты определения ДНК методом «введено—найдено» ($P = 0.95$, $n = 5$)

Посторонние вещества	Введено, нг/мл	Найдено, нг/мл	s_r
HSA, Na^+ , K^+ , Ca^{2+} ,	10	$10,5 \pm 0,6$	0,047
Глюкоза, L-Аланин	100	$95,3 \pm 3,9$	0,033
	500	$482,6 \pm 14,4$	0,024

 $C_{\text{HSA}} = 0,5 \text{ мкг/мл}$; $C_{\text{Me}}^{\text{HSA}} = 1 \times 10^{-5} \text{ М}$; $C_{\text{Глюкоза}} = 1 \times 10^{-5} \text{ М}$; $C_{\text{L-Аланин}} = 5 \times 10^{-6} \text{ М}$

Авторы выражают искреннюю благодарность проф. О. Вольфбайсу (Регенсбургский университет) за предоставленную возможность регистрации спектров люминесценции.

Литература

1. Frank J., Pompella A., Biesalski H. Histochemical visualization of oxidant stress // Free Radical Biology & Medicine. — 2000. Vol. 29. — P. 1096–1105.
2. DNA bifunctional intercalators. Fluorescence properties and DNA binding interaction of an ethidium homodimer and an acridine ethidium heterodimer / Gaugain B., Barbet J., Capelle N., Roques B., Le Pecq J., Le Bret M. // Biochem. 1978. — Vol. 17. — P. 5078–5088.
3. Improved fluorometric DNA determination based on the interaction of the DNA/polication complex with Hoechst 33258 / Zhou Y., Mao S., Li Y., Chang W. // Microchim. Acta. — 2004. — Vol. 144. — P. 191–197.
4. Fluorometric assay using dimeric dyes for double- and single-stranded DNA and RNA with picogram sensitivity / Rye H. S., Jonathan M. D., Quesada M. A., Mathies R. A., Glazer A. N. // Anal. Biochem. — 1993. — Vol. 208. — P. 144–150.
5. Kirschstein O., Sip M., Kittler L. Quantitative and sequence specific analysis of DNA-ligand interaction by means of fluorescent intercalator probes // J. Mol. Recognit. — 2000. — Vol. 13. — P. 157–163.
6. Characterization of pico green reagent and development of a fluorescence-based solution assay for double-stranded DNA quantitation / Singer V., Jones L., Yue S., Haugland R. // Anal. Biochem. — 1997. — Vol. 249. — P. 228–238.
7. Haugland R. P. (editor). Handbook of Fluorescent Probes and Research Products, 9 ed. Molecular Probes. — 2003. — P. 301.
8. Huang C. Z., Li K. A., Tong S. Y. Spectrofluorimetric determination of nucleic acids with aluminium(III)/8-hydroxyquinoline complex // Anal. Lett. — 1997. — Vol. 30, № 7. — P. 1305–1309.
9. Study of the reaction between nucleic acid and Y-BPMPHD-CTMAB complex and its analytical application / Wu X., Sun S., Yang J., Wang Y., Li Y., Su B. // J. Fluorescence. — 2004. — Vol. 14, № 1. — P. 113–118.
10. Determination of DNA and RNA by their quenching effect on the fluorescence of the Tb^{3+} -Tiron complex / Zhao Y.-B., Wang D.-Y., Guo X.-Q., Xu J.-G. // Anal. Chim. Acta. — 1997. — Vol. 353. — P. 329–335.
11. Ci Y. X., Li Y. Z., Liu X. J. Selective Determination of DNA by its enhancement effect on the fluorescence of the Eu-tetracycline complex // Anal. Chem. — 1995. — Vol. 67. — P. 1785–1788.
12. Ci Y. X., Li Y. Z., Chang W. B. Fluorescence reaction of terbium (III) with nucleic acids in the presence of phenanthroline // Anal. Chim. Acta. — 1991. — Vol. 248. — P. 589–594.
13. Homogeneous time-resolved fluorescence DNA hybridization assay by DNA-mediated formation of an EDTA-Eu(III)- β -diketonate ternary complex / Wang G. L., Yuan J. L., Matsumoto K., Hu Z. D. // Anal. Biochem. — 2001. — Vol. 299. — P. 169–172.
14. Study of the reaction between nucleic acids and Tb-BPMPHD-CTMAB complex and its analytical application / Wu X., Yang J., Huang F., Wang M., Sun L., Xu G. // Anal. Lett. — 1999. — Vol. 32, № 12. — P. 2417–2425.
15. Tong Ch., Hu Zh., Liu W. Sensitive determination of DNA based on the interaction between norfloxacin- Tb^{3+} complex and DNA // J. Agric. Food Chem. — 2005. — Vol. 53. — P. 6207–6212.

16. Tong Ch., Hu Zh., Liu W. Enoxacin–Tb³⁺ complex as an environmentally friendly fluorescence probe for DNA and its application // *Talanta*. — 2007. — Vol. 71, № 2. — P. 816–821.
17. Sensitive luminescent determination of DNA using the terbium(III)–difloxacin complex / A. V. Yegorova, Y. V. Scripinets, A. Duerkop, A. A. Karasyov, V. P. Antonovich, O. S. Wolfbeis // *Anal. Chim. Acta*. — 2007. — Vol. 584. — P. 260–267.

Ю. В. Скрипинець, Д. І. Александрова, А. В. Єгорова

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

**ЛЮМІНЕСЦЕНТНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ДНК ІЗ ЗАСТОСУВАННЯМ У ЯКОСТІ ЗОНДУ
КОМПЛЕКСНОЇ СПОЛУКИ ТЕРБІЮ З ЕНРОФЛОКСАЦИНОМ**

Резюме

Встановлено посилення інтенсивності 4f–люмінесценції тербію (III) у його комплексі з енрофлораксацином у присутності двоспіральної ДНК. В оптимальних умовах інтенсивність люмінесценції тербію пропорційна концентрації ДНК в інтервалі 1,0–1500 нг/мл (межа виявлення 0,5 нг/мл).

Ключові слова: люмінесценція, тербій, енрофлораксин, ДНК.

Y. V. Scripinets, D. I. Aleksandrova, A. V. Yegorova

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

**LUMINESCENT DETERMINATION OF DNA USING TERBIUM COMPLEX
WITH ENROFLOXACIN AS A PROBE**

Summary

It was found that the presence of DNA enhanced the 4f luminescence of terbium(III) in its complex with enrofloxacin. Under optimum conditions, the luminescence intensity of terbium was proportional to the concentration of DNA over the range 1,0–1500 ng/mL (the limit of detection is 0,5 ng/mL).

Keywords: luminescence, terbium, enrofloxacin, DNA.

УДК 541.138

О. А. Джамбек, О. І. Джамбек, Ф. В. Макордей, Ю. В. Ішков

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

ПОВЕДІНКА ПОВІТРЯНИХ ГАЗОДИFUЗІЙНИХ ЕЛЕКТРОДІВ НА ОСНОВІ МЕТАЛОПОРФІРИНУ В УМОВАХ ЦИКЛІЧНОГО НАВАНТАЖЕННЯ

Досліджено ресурсні можливості електродів на основі комплексу 5,10,15,20-тетра-(4-метоксифеніл)-порфірину з Со (II) в умовах циклічного навантаження. Визначено вплив величини зарядного та розрядного струму на електрохімічні характеристики електродів.

Ключові слова: повітряні електроди, металопорфірин, циклічне навантаження.

Практичне застосування електрокаталітичних процесів потребує розробки дешевих і недефіцитних матеріалів з високою активністю. Можливість застосування органічних комплексів металів на основі порфірину як електродних матеріалів зумовлена трьома основними факторами: високою активністю в різних окислювально-відновних реакціях, наявністю напівпровідникових властивостей, високою хімічною та термічною стабільністю. Їх практичне використання дозволить замінити каталізатори на основі дорогоцінних металів [1].

На електричні та експлуатаційні характеристики газодифузійних електродів впливають такі зовнішні фактори, як величина зарядного та розрядного струму.

Дана робота є продовженням електрохімічних досліджень повітряних (кисневих) електродів на основі металопорфіринів [2–3]. Мета роботи – дослідження впливу величини зарядного та розрядного струму на електрохімічні характеристики повітряних газодифузійних електродів на основі комплексу 5,10,15,20-тетра-(4-метоксифеніл)-порфірину з Со (II) (далі СоТМФП). Комплексну сполуку СоТМФП синтезували взаємодією порфірину з ацетатом Со(II) в розчині диметилформаміду при кип'ятінні [4].

Електрокаталізатори відновлення кисню одержували нанесенням СоТМФП на високодисперсний носій (гідрофобна ацетиленова сажа) з диметилформамідних розчинів. Для досліджень були виготовлені повітряні газодифузійні електроди пресуванням гідрофобізованих (15% мас. фторопласту) активного та гідрозапираючого шарів з струмовим колектором. Активний шар електродів містив до 2 мг/см² СоТМФП. Гідрозапираючий шар складався з ацетиленової сажі та фторопласту. Умови термічної обробки електродів визначали відповідно [3] і проводили в атмосфері азоту при 350°C (температура спікання фторопласту) на протязі 50 хвилин.

Електрохімічне дослідження повітряних електродів на основі СоТМФП проводили методом циклічної вольт-амперометрії на потенціостаті ПИ-50-1.1 в 7 н розчині КОН при температурі 30°C, в напівелементі з нікелевим протиелектродом. Значення потенціалів наведено відносно окисдно-ртутного електрода порівняння. Методика випробувань включала попереднє просочування актив-

ного шару електрода лужно-спиртовим розчином перед установленням в ячейку та послідовне вимірювання циклічних I - E кривих в інтервалі $-0,4 \div 0,7$ В до сталого ходу кривих. Електрохімічну активність електродів для процесів електровідновлення та електроокислення кисню оцінювали по I - E -кривим при потенціалах $-0,4$ та $0,7$ В, відповідно.

Ресурсні можливості повітряних електродів в циклах вивчали в гальваностатичному режимі. При проведенні експерименту густина струму при розряді складала 25, 50 та 100 мА/см² при незмінному середньому зарядному струмі 40 мА/см². Заряд здійснювали в імпульсному режимі з середньою густиною струму 20, 30 та 40 мА/см². При цьому густина розрядного струму складала 100 мА/см².

За результатами вимірювань циклічних I - E -кривих залежність потенціалу електрода від густини як розрядного, так і зарядного струму, близька до лінійчатої. Кути нахилу лінійчастих ділянок I - E -кривих для процесів електровідновлення та електроокислення кисню склали $\sim 1,9$ і $\sim 3,8$ мВ/(мА/см²), відповідно. Отримані дані свідчать про те, що для каталізатора на основі СоТМФП швидкість електровідновлення кисню приблизно в 2 рази більше, ніж його електроокислення.

Аналіз характеру ресурсних кривих для катодної (рис. 1) та анодної (рис. 2) поляризації показав, що вони значно відрізняються.

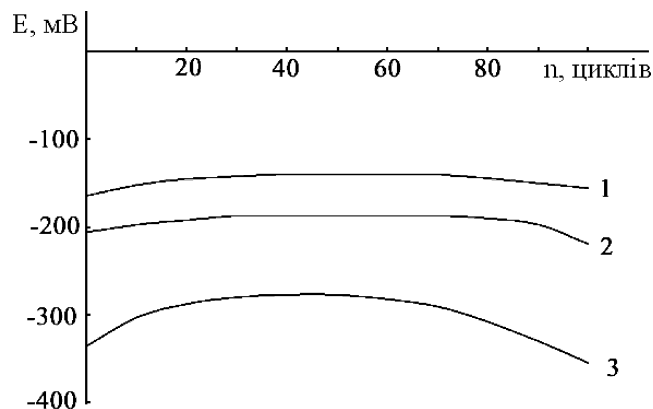


Рис. 1. Розрядні криві для електродів на основі СоТМФП.
Густина розрядного струму, мА/см²: 1 – 25; 2 – 50; 3 – 100

Відповідно розрядним кривим (рис. 1) для перших 20–30 циклів спостерігається поліпшення електрохімічних характеристик електродів. При цьому швидкість деполяризації залежить від густини розрядного струму і складає 1,2–1,5 (25, 50 мА/см²) та 3 мВ/цикл (100 мА/см²). Поліпшення характеристик пов'язано з зростанням трифазної межі та її просуванням в об'єм каталітично активного шару. Далі (~ 60 циклів) відбувається стабілізація характеристик електродів з незначною поляризацією або деполяризацією. При цьому, очевидно, перебігає повільне просування трифазної межі до гідрозапираючого шару. Після його досягнення площа трифазної межі зменшується, внаслідок чого зростає швидкість поляризації електрода, величина якої залежить від густини розрядного струму. Так, при густині розрядного струму 25, 50 і 100 мА/см² швидкість поляризації електродів складала $-0,6$, $-0,8$ та -6 мВ/цикл, відповідно. Після досягнення електролітом гідрозапираючого шару в процес електровідновлення кисню

включається також і сажа, на якій перебігає утворення пероксид-іону. Тому після 60 заряд-розрядних циклів на I - E -кривих в інтервалі потенціалів $-0,1 \div 0,2$ В спостерігається анодний максимум, який відповідає окисленню HO_2^- . Інтенсивність анодного максимуму тим більше, чим нижче густина розрядного струму, про що свідчить зростання співвідношення емоностей електроокислення HO_2^- та електровідновлення O_2 (14,4, 15,8 та 17,7% для 100, 50 і 25 mA/cm^2 , відповідно). Виникнення у складі електроліту пероксид-іону прискорює процес просочування активного та запираючого шарів, внаслідок чого погіршуються електричні та експлуатаційні характеристики електродів. Щодо зміни густини зарядного струму, то вона не впливає на швидкість поляризації електрода при розряді.

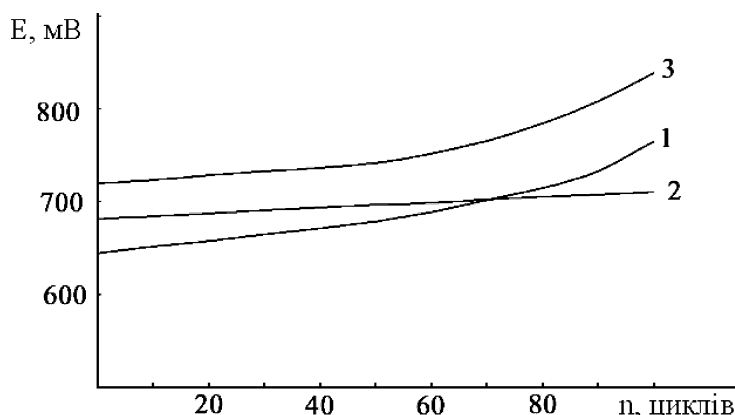


Рис. 2. Зарядні криві для електродів на основі СоТМФП.
Середня густина зарядного струму, mA/cm^2 : 1–20; 2–30; 3–40

Аналіз зарядних кривих (рис. 2) показав, що на першій ділянці (~ 70 циклів) спостерігається повільне наростання зарядного потенціалу, швидкість якого склала $\sim 0,2\text{--}0,3$ мВ/цикл незалежно від величини зарядного та розрядного струму. Для слідуєщих 30 циклів швидкість поляризації електрода зростає до 2–3 мВ/цикл.

Отже, на швидкість поляризації електрода в процесі заряду не впливає величина зарядного та розрядного струму. А швидкість поляризації електрода при розряді залежить тільки від величини розрядного струму.

Отримані результати показують практичну можливість визначення електрохімічних та експлуатаційних характеристик газодифузійних електродів в умовах циклування в лужному розчині.

Література

1. Тарасевич М. Р., Жутаева Г. В. Неплатиновые электрокатализаторы для топливных элементов // Электрокатализ в электрохимической энергетике: Тез. докл. Междунар. конф. – М., 2003. – С. 30.
2. Циклічна вольтамперометрія для кисневого газодифузійного електрода на основі комплексу Ni(II) з мезо-тетра-(3,5-дитретбутилфеніл)-порфірином / Г. О. Джамбек, Ф. В. Макордей, О. І. Джамбек, О. А. Джамбек // Укр. хим. журн. – 2002. – Т. 68, № 7. – С. 43–46.
3. Электрохимическое исследование комплекса Mn(III) с 5,10,15,20-тетра-фенилпорфирином в составе кислородного газодиффузионного электрода / А. А. Джамбек, О. И. Джамбек, Ф. В. Макордей, З. И. Жилина, Ю. В. Ишков // Там же. – 2006. – Т. 72, № 2. – С. 101–104.

4. On preparation of metalloporphyrins / A. D. Adler, F. R. Longo, F. Kampas, J. Kim // J. Inorg. Nucl. Chem. – 1970. – Vol. 32, № 7. – P. 2443–2445.

А. А. Джамбек, О. И. Джамбек, Ф. В. Макордей, Ю. В. Ишков

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

**ПОВЕДЕНИЕ ВОЗДУШНЫХ ГАЗОДИФУЗИОННЫХ ЭЛЕКТРОДОВ НА
ОСНОВЕ МЕТАЛЛОПОРФИРИНА В УСЛОВИЯХ ЦИКЛИЧЕСКОЙ НАГРУЗКИ**

Резюме

Исследованы ресурсные возможности электродов на основе комплекса 5,10,15,20-тетра-(4-метоксифенил)-порфирина с Co(II) в условиях циклической нагрузки. Определено влияние величины зарядного и разрядного тока на электрохимические характеристики электродов.

Ключевые слова: воздушные электроды, металлопорфирин, циклическая нагрузка.

A. A. Dzhambek, O. I. Dzhambek, F. V. Makordey, Yu. V. Ishkov

Odessa National University,
Problematic Research Laboratory of Fuel Cells,
Problematic Research Laboratory of Drug Synthesis
Dvoryanskaya Str., 2, Odessa, 65082, Ukraine

**THE BEHAVIOR OF AIR GAS-DIFFUSION ELECTRODES ON THE BASIS OF
METALPORPHYRIN UNDER CYCLIC LOADING**

Summary

The resort abilities of electrodes on the basis of complex 5,10,15,20-tetra-(4-methoxyphenylporphyrin) with Co(II) under cyclic loading has been researched. The influence of charging and discharging current value on the electrochemical characteristics of electrodes has been determined.

Keywords: air electrodes, metalporphyrin, cyclic loading.

УДК 546.791.6-381:546.795.4:542.81

В. В. Менчук, Н. О. Перлова

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

ВИЛУЧЕННЯ УРАНУ(VI) І ТОРІЮ(IV) ІЗ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ НЕОРГАНІЧНИМИ СОРБЕНТАМИ

Досліджено ефективність використання нового сорбенту на основі силікагелю при вилученні урану(VI) і торію(IV) із розбавлених водних розчинів. Показано, що досліджуваний сорбент краще поглинає уран(VI) і торій(IV), ніж відомий сорбент (силікагель). Вивчено вплив часу контакту фаз, рН середовища, природи металу та іонного складу розчину на ефективність процесу сорбції урану(VI) і торію(IV). Експериментально отримані ізотерми сорбції оброблені за допомогою рівнянь Ленгмюра і Фрейндліха.

Ключові слова: уран, торій, сорбція.

У зв'язку з перспективою розвитку уранодобуваючої промисловості України [1] актуальною стає проблема розробки ефективних та доступних методів вилучення невеликих кількостей урану та торію з великих об'ємів розчинів різноманітного йонного складу, які утворюються при добуванні та гідрометалургічній переробці уранових руд [2]. Крім того, стічні води, що містять уран і торій, відрізняються високою хімічною токсичністю (гранично допустима концентрація урану в воді відкритих водоймищ складає 0,05 мг/л, торію – 0,032 мг/л [3]). Тому перед викидом у відкриті водойми такі води мають бути ретельно очищені.

Мета даної роботи – з'ясування можливості вилучення урану(VI) і торію(IV) із розбавлених водних розчинів з використанням нового сорбенту на основі силікагелю, а також проведення порівняльного аналізу сорбційної здатності досліджуваного та відомого (силікагель) сорбентів.

Матеріали і методика експерименту

Об'єктами дослідження служили сульфатні та карбонатні розчини урану(VI), а також нітратні та сульфатні розчини торію (IV), які містили $1 \cdot 10^{-5}$ – $1 \cdot 10^{-3}$ моль металу в літрі. Концентрація сульфат-, карбонат- і нітрат-йонів складала 0,02 моль/л. Для приготування розчинів використовували хімічно чисті солі $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, NaHCO_3 , а також хімічно чисті концентровані сульфатну та нітратну кислоти. Значення рН сульфатних розчинів урану, сульфатних та нітратних розчинів торію складало 2,6, карбонатних розчинів урану – 7,2.

В якості сорбентів використовували дослідний зразок на основі силікагелю, який має питому поверхню 360 м²/г, характеризується наявністю мезопор, а також силікагель марки L 5/40 виробництва Chemapol (Чехія).

Досліди з сорбції урану і торію проводили таким чином. До конічної колби ємністю 50 мл вносили 0,01 г сорбенту, заливали 20 мл досліджуваного розчину, закривали притертою пробкою та залишали у спокої при кімнатній температурі

$20 \pm 2^\circ\text{C}$ на дві доби. Після цього вміст колби центрифугували за допомогою лабораторної центрифуги ЦУМ-1 зі швидкістю 7000 об/хв. протягом 10 хв. Центрифугат відокремлювали від осаду та аналізували на вміст урану або торію фотокolorиметрично за стандартними методиками [4–5] з використанням в якості реагента арсеназо III.

Величину сорбції (A) урану чи торію розраховували за зміною концентрації металу у розчині до та після сорбції:

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

де C_0 і C_p – відповідно вихідна та рівноважна концентрація металу у розчині, моль/л; V – об'єм розчину, л; m – наважка сорбенту, г; A – питома сорбція, тобто кількість металу, сорбована одиницею маси сорбенту, моль/г.

Про ефективність сорбції металів судили також за ступенем сорбції (S):

$$S = \frac{C_0 - C_p}{C_0} \cdot 100\%, \quad (2)$$

де C_0 і C_p – відповідно вихідна та рівноважна концентрація металу у розчині.

Оптичну густину визначали за допомогою фотоелектроколориметра КФК-2МП. Значення рН розчинів визначали за допомогою універсального іонометру ЕВ – 74 зі скляним електродом. Для зміни рН використовували 0,1 М та 1 М розчини КОН і НСІ.

Результати дослідження та їх аналіз

Як показали дослідження з вивчення динаміки сорбції, ступінь сорбції різко зростає (до 60%) протягом перших двох діб, а у наступні 28 діб зростає несуттєво (від 60 до 72%). Тому наступні досліди по сорбції урану та торію проводили протягом 2 діб, вважаючи залишкову концентрацію металів у розчинах після сорбції рівноважною концентрацією.

Невелика швидкість сорбції металів досліджуваним сорбентом пояснюється, на нашу думку, відсутністю перемішування системи, що призводить до малої швидкості дифузії сорбату до поверхні сорбенту. Таким чином, можна припустити, що в перші 2 доби від початку сорбції (коли спостерігається достатньо високий градієнт концентрації металу [6]) процес протікає у зовнішньодифузійній області, тобто лімітується швидкістю дифузії сорбату з об'єму розчину до поверхні сорбенту. У наступному швидкість процесу лімітується швидкістю дифузії сорбату в порах сорбенту, тобто протікає у внутрішньодифузійній області [6].

Значення рН середовища значно впливає на сорбцію урану та торію досліджуваним сорбентом. Це обумовлено зміною форм знаходження іонів у розчині внаслідок комплексоутворення та гідролізу, а також впливом кислотності середовища на властивості сорбенту. На рис. 1, а; 2, а, в якості прикладу показано вплив рН на сорбцію урану з його сульфатних розчинів і торію з його нітратних розчинів. З рис. 1, а; 2, а видно, що при додаванні лугу до розчинів сорбція металів зростає і досягає максимального (при даних умовах дослідів) значення в інтервалі рН 6–8 (для сорбції урану) та 6–10 (для сорбції торію). Слід зазначити, що торій з його нітратних розчинів сорбується краще, ніж уран із сульфатних розчинів.

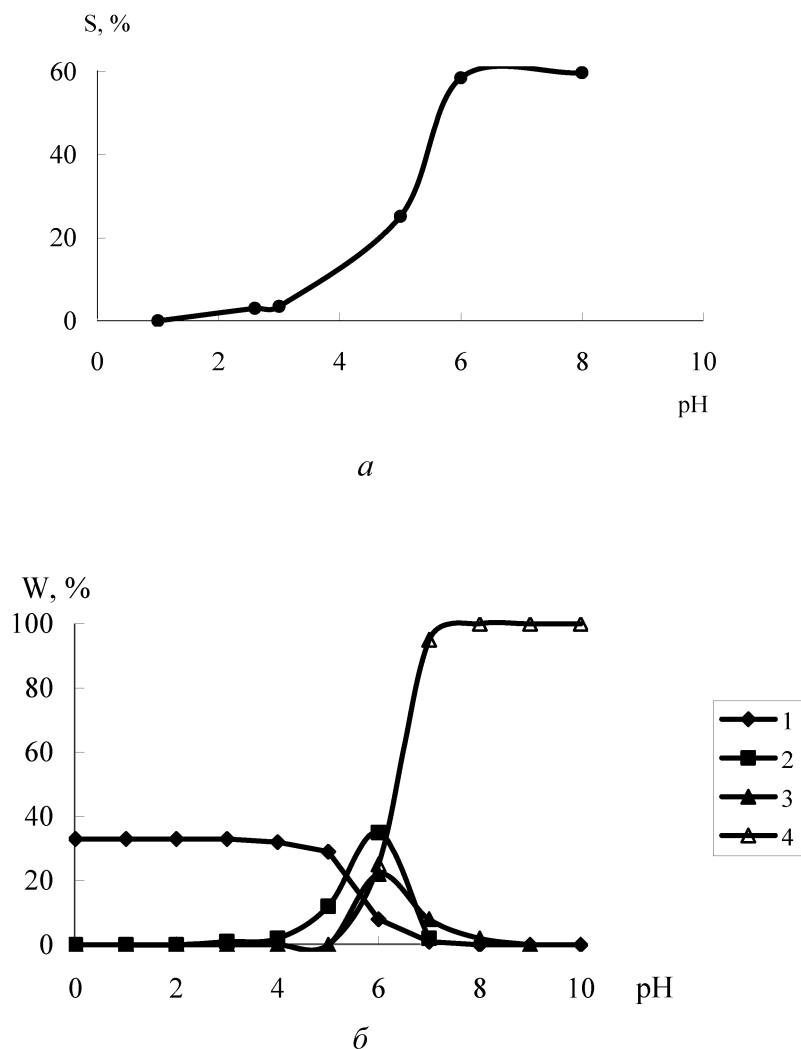


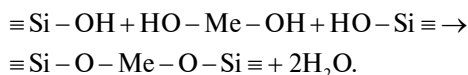
Рис. 1. Вплив рН: а – на ступінь сорбції (S) урану з його сульфатних розчинів; б – на форми знаходження урану в сульфатних розчинах:

1 – $UO_2^{2+}; [UO_2(SO_4)]^0; [UO_2(SO_4)]^{2-}$; 2 – $UO_2(OH)^+$; 3 – $UO_2(OH)_2$; 4 – $UO_2(OH)_3^-$

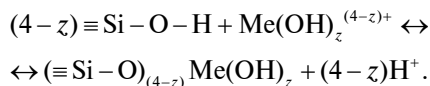
Для встановлення механізму вилучення урану і торію з різноманітних середовищ нами були розраховані [7, 8] форми знаходження урану в сульфатних розчинах і торію в нітратних розчинах в широкому інтервалі рН (рис. 1, б; 2, б) з врахуванням одночасного перебігу реакцій комплексоутворення та гідролізу.

При розрахунках були використані ступінчаті константи гідролізу (K_r) уранілю йону та йону торію [9], а також константи нестійкості відповідних комплексів [10]. Зіставлення даних по впливі рН на ступінь сорбції урану з формами знаходження металу в сульфатних розчинах (рис. 1, б) показало, що при оптимальних рН уран сорбується як у вигляді позитивних і негативних гідроксокомплексів скла-

ду $UO_2(OH)^+$, $UO_2(OH)_3^-$, так і у вигляді гідроксиду уранілу $UO_2(OH)_2$. В інтервалі рН 1–3 уран присутній у розчині у вигляді UO_2^{2+} ; $[UO_2(SO_4)]^0$; $[UO_2(SO_4)_2]^{2-}$. В цьому інтервалі рН сорбція урану незначна (досягає лише 3,5%). Це пов'язано, ймовірно, зі стеричними перешкодами, які виникають при сорбції великих за розміром сульфатних комплексів уранілу в мезопорах сорбенту. При рН 4 в розчині починають утворюватися гідросокомплекси складу $UO_2(OH)^+$, а при рН 5 – гідроксид уранілу $UO_2(OH)_2$. Максимальний вміст цих частинок в розчині спостерігається при рН ≈ 6 . Сорбційна здатність гідросокомплексів уранілу, як видно з рис. 1 а, набагато вища, ніж катіонів уранілу та його сульфатних комплексів. Механізм сорбції гідросокомплексів уранілу в даному випадку, ймовірно, зводиться до процесу їх сополімеризації [11] з силанольними групами, які входять до складу сорбенту:



Зіставлення даних по впливу рН на ступінь сорбції торію з формами знаходження металу в нітратних розчинах (рис. 2 б) показало, що при оптимальних рН торій сорбується у вигляді його гідроксиду $Th(OH)_4$. В інтервалі рН 2–6 торій сорбується у вигляді суміші частинок Th^{4+} , $Th(OH)^{3+}$, $Th(OH)_2^{2+}$, $Th(OH)_3^+$. В цьому інтервалі рН сорбція торію безперервно зростає від 15 до 86,5%. Оскільки обидва сорбенти містять силікагель, що є катіонообмінником слабокислотного типу, то, мабуть, в даному інтервалі рН торій сорбується за реакцією



Вивчення ізотерм сорбції показало (рис. 3–4), що уран і торій інтенсивно сорбуються як досліджуваним сорбентом, так і силікагелем, причому досліджуваний сорбент краще концентрує дані метали. Сорбція урану з його карбонатних розчинів і торію з його сульфатних та нітратних розчинів описується ізотермами, кожна з яких має максимум (рис. 3–4). Наявність максимуму відображає стан сорбату у розчинах – наявність частинок, різних за сорбційною активністю. Аналогічний вигляд ізотерм сорбції урану та торію досліджуваним сорбентом і силікагелем свідчить про однаковий механізм сорбції.

З рис. 3, 4 видно, що найкраще дані сорбенти вилучають уран з карбонатних розчинів, а найгірше – торій з його сульфатних розчинів. Рівноважна концентрація металу у розчині, яка відповідає максимуму на ізотермі сорбції, співпадає при використанні досліджуваного сорбенту і силікагелю. Рівність рівноважних концентрацій урану та торію, що відповідають максимуму, під час сорбції урану з його карбонатних розчинів і торію з його сульфатних розчинів, на наш погляд, можна пояснити тим, що в цих випадках відбувається сорбція ацидокомплексів даних металів, розмір котрих, ймовірно, найкраще відповідає розмірові пор сорбентів.

З метою отримання кількісних характеристик сорбційної взаємодії урану та торію досліджуваним сорбентом була зроблена спроба використати до експери-

ментально отриманих ізотерм сорбції деяких відомих сорбційних рівнянь (Ленгмюра та Фрейндліха).

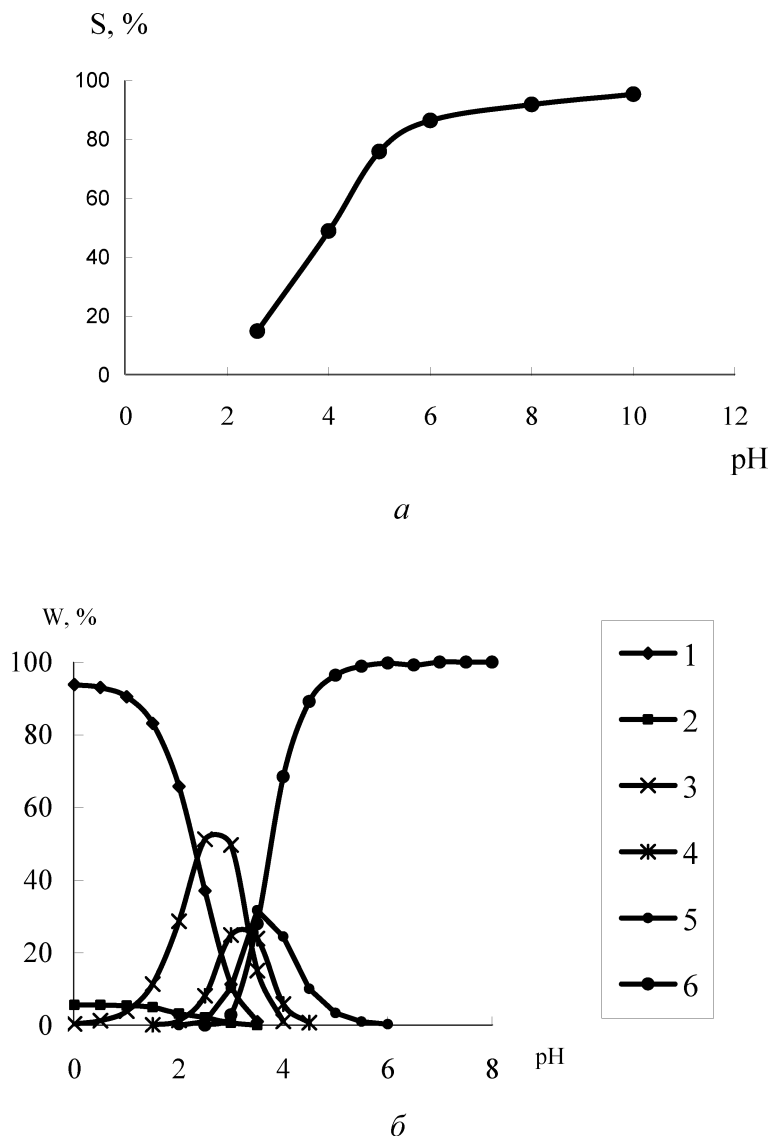


Рис. 2. Вплив pH: *а* – на ступінь сорбції (*S*) торію з його нітратних розчинів; *б* – на форми знаходження торію в його нітратних розчинах: 1 – Th⁴⁺; 2 – Th(NO₃)₃³⁺; 3 – Th(OH)³⁺; 4 – Th(OH)₂²⁺; 5 – Th(OH)₃⁺; 6 – Th(OH)₄

Перевірку відповідності того чи іншого рівняння сорбції характерові експериментальної залежності здійснювали, використовуючи метод лінеаризації.

Нижче приведено використані в роботі сорбційні рівняння:

- рівняння Ленгмюра в лінеаризованій формі:

$$\frac{1}{A} = \frac{1}{A_{\infty}} + \frac{1}{A_{\infty} \cdot K} \cdot \frac{1}{C_p}, \quad (3)$$

де A_{∞} — гранична сорбція, моль/г; K — константа сорбційної рівноваги, яка не враховувала конкурентну сорбцію розчинника; C_p — рівноважна концентрація сорбату в розчині, моль/л; A — питома сорбція, моль/г;

• рівняння Фрейндліха в логарифмічній формі:

$$\lg A = \lg \beta + \frac{1}{n} \cdot \lg C_p, \quad (4)$$

де β і n — константи.

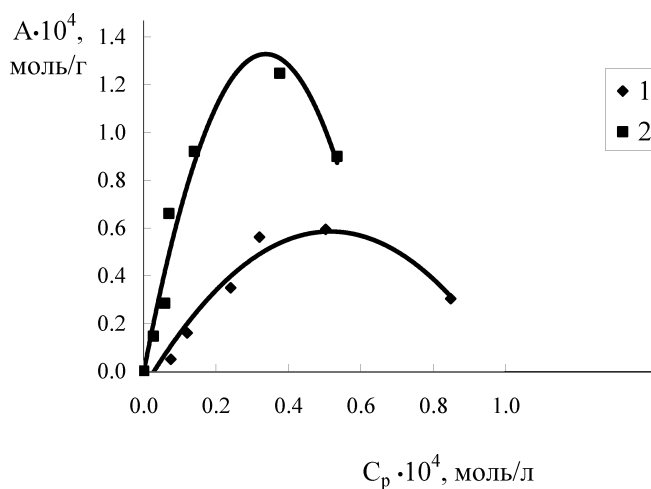


Рис. 3. Ізотерми сорбції урану з його карбонатних розчинів силікагелем (1) і досліджуваним сорбентом (2). Значення рН 7

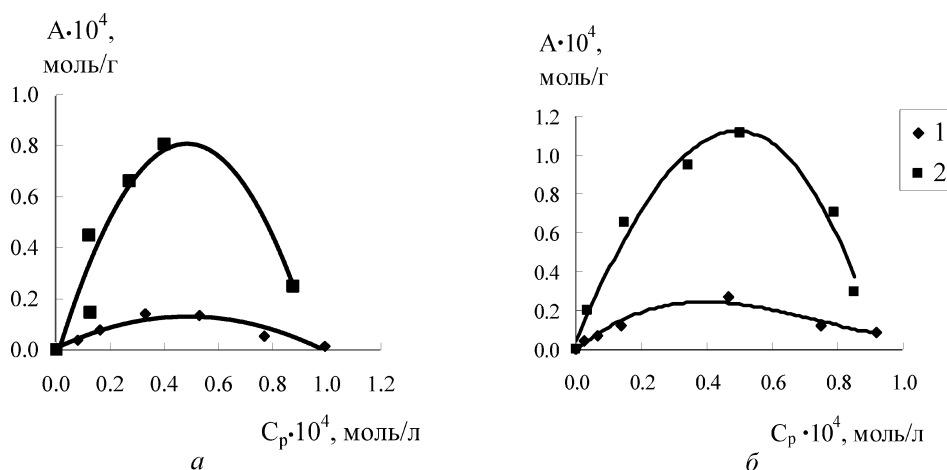


Рис. 4. Ізотерми сорбції торію з його сульфатних (а) і нітратних (б) розчинів силікагелем (1) та досліджуваним сорбентом (2). Значення рН 2,6

В табл. 1 наведено результати обробки експериментальних ізотерм сорбції за допомогою рівнянь Ленгмюра (на початкових ділянках) і Фрейндліха. Із табл. 1 видно, що ізотерми сорбції торію як з нітратних, так і з сульфатних розчинів добре описуються рівняннями Ленгмюра (на початкових ділянках) і Фрейндліха, а ізотерми сорбції урану з його карбонатних розчинів описуються лише рівнянням Фрейндліха; рівняння Ленгмюра в даному випадку застосувати не можна (відрізок, який відтинає пряма на осі ординат, негативний, що протиречить його фізичному змісту).

В табл. 2 наведені чисельні значення констант рівнянь Ленгмюра і Фрейндліха, розраховані за допомогою експериментальних рівнянь (табл. 1), а також величини вільної енергії сорбції ΔG^0 розраховані за допомогою рівняння $\Delta G^0 = -RT \ln K$.

Таблиця 1

Результати обробки ізотерм сорбції за допомогою рівнянь Ленгмюра (а) і Фрейндліха (б)

Метал	Середовище	Сорбент	Рівняння	Коефіцієнт лінійної кореляції
Уран	Карбонатне	Досліджуваний	а) $\frac{1}{A} = 0,1894 \cdot \frac{1}{C_p} - 0,0580 \cdot 10^4$	$R^2 = 0,9909$
			б) $\lg A = 1,1244 \cdot \lg C_p + 1,3961$	$R^2 = 0,9862$
		Силікагель	а) $\frac{1}{A} = 0,8459 \cdot \frac{1}{C_p} - 0,7771 \cdot 10^4$	$R^2 = 0,9982$
			б) $\lg A = 1,5822 \cdot \lg C_p + 2,8786$	$R^2 = 0,9710$
Торій	Сульфатне	Досліджуваний	а) $\frac{1}{A} = 0,1661 \cdot \frac{1}{C_p} + 0,8558 \cdot 10^4$	$R^2 = 0,9999$
			б) $\lg A = 0,4886 \cdot \lg C_p - 1,9447$	$R^2 = 0,9918$
		Силікагель	а) $\frac{1}{A} = 2,0792 \cdot \frac{1}{C_p} + 0,5015 \cdot 10^4$	$R^2 = 0,9985$
			б) $\lg A = 0,9327 \cdot \lg C_p - 0,6613$	$R^2 = 0,9967$
Торій	Нітратне	Досліджуваний	а) $\frac{1}{A} = 0,1675 \cdot \frac{1}{C_p} + 0,5237 \cdot 10^4$	$R^2 = 0,9987$
			б) $\lg A = 0,6656 \cdot \lg C_p - 1,0519$	$R^2 = 0,9873$
		Силікагель	а) $\frac{1}{A} = 0,7746 \cdot \frac{1}{C_p} + 2,2751 \cdot 10^4$	$R^2 = 0,9977$
			б) $\lg A = 0,6539 \cdot \lg C_p - 1,7425$	$R^2 = 0,9992$

Аналіз результатів, наведених у табл. 2, показав, що значення констант рівняння Фрейндліха для сорбції урану значно відрізняються від аналогічних величин, характеризуючих сорбцію торію. Так, для сорбції урану константи β значно більші, ніж для сорбції торію, а значення константи $n < 1$ (тоді як для сорбції торію $n > 1$). Останнє свідчить про значну взаємодію сорбат-сорбат в сорбційному шарі при сорбції урану [12].

Величини K , які характеризують енергію взаємодії сорбату з сорбентом, мають більші значення для сорбції торію досліджуваним сорбентом у порівнянні з силікагелем. Значення величини ΔG^0 , які є мірою спорідненості сорбату до сорбенту, досить великі ($-18,97 \div -26,43$ кДж/моль), вказують на помітну спорідненість торію до даних сорбентів та переважно хімічний характер сорбції.

Таблиця 2

Чисельні значення констант рівнянь Ленгмюра і Фрейндліха, а також вільної енергії сорбції урану і торію досліджуваним сорбентом і силікагелем

Метал	Середовище	Сорбент	Константи				
			Рівняння Ленгмюра			Рівняння Фрейндліха	
			$A_x \cdot 10^4$, моль/г	$K \cdot 10^{-4}$, л/моль	ΔG^0 , кДж/моль	β	n
Уран	Карбонатне	Досліджуваний	—	—	—	24,9	0,89
		Силікагель	—	—	—	752,7	0,63
Торій	Сульфатне	Досліджуваний	1,1685	5,1523	-26,43	0,01	2,05
		Силікагель	1,9940	0,2412	-18,97	0,22	1,07
Торій	Нітратне	Досліджуваний	1,9095	3,1266	-25,21	0,09	1,50
		Силікагель	0,4395	2,9374	-25,06	0,02	1,53

Оскільки рівняння Ленгмюра не можна застосовувати для опису ізотерм сорбції урану з карбонатних розчинів, зміну вільної енергії сорбції в цих системах розрахувати не вдалося. Для з'ясування характеру сорбції була досліджена десорбція урану дистильованою водою. Ступінь десорбції урану склала 75% (десорбцію проводили протягом 2 діб в статичних умовах без перемішування). Отже, сорбція урану при даних умовах дослідів має змішаний характер.

Література

1. Бабак М. И. // Атомна енергетика та промисловість України. — 1999. — №2. — С. 11–14.
2. Гидрометаллургическая переработка уранового сырья / Под ред. Д. И. Скороварова. — М.: Атомиздат, 1979. — 280 с.
3. Предельно допустимые концентрации вредных веществ в воздухе и в воде. — Л.: Химия, 1975. — 456 с.
4. Марков В. К., Верный Е. А., Виноградов А. В. Уран. Методы его определения. — М.: Атомиздат, 1964. — 503 с.
5. Лукьянов В. Ф., Саввин С. Б., Никольская И. В. Фотометрическое определение тория в цирконах с новым реагентом арсеназо III // Зав. Лаб. — 1959. — Т. 25, № 10. — С. 1155–1157.
6. Адсорбция органических веществ из воды / А. М. Когановский, Н. А. Клименко, Т. М. Левченко, И. Г. Рода. — Л.: Химия, 1990. — 256 с.
7. Скопенко В. В., Григорьева В. В. Координационная химия. — К.: Вища школа, 1984. — 232 с.

8. Гольман А. М., Кузькин С. Ф. О возможности сопоставления результатов флотации соединений урана из карбонатных растворов с расчетными данными по составу системы // Физико-технические проблемы обогащения полезных ископаемых. — М.: 1975. — С. 78–84.
9. Назаренко В. А., Антонович В. П., Невская Е. М. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. — М.: Атомиздат, 1979. — 192 с.
10. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. — М.: Химия, 1989. — 448 с.
11. Безбородов А. А., Кобылянская А. Г., Жоров В. А. Адсорбция микроколичеств урана, меди и молибдена на аэросиле // Журн. физ. химии. — 1976. — Т. 50, № 4. — С. 1002–1004.
12. Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел / Под ред. Г. Парфита, К. Рочестера. — М.: Мир, 1986. — 488 с.

В. В. Менчук, Н. А. Перлова

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

**ИЗВЛЕЧЕНИЕ УРАНА(VI) И ТОРИЯ(IV) ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ
НЕОРГАНИЧЕСКИМИ СОРБЕНТАМИ**

Резюме

Исследована эффективность использования нового сорбента на основе силикагеля при извлечении урана и тория из разбавленных водных растворов. Показано, что исследуемый сорбент сорбирует уран и торий лучше, чем известный сорбент (силикагель). Изучено влияние времени контакта фаз, pH среды, природы металла и ионного состава раствора на эффективность процесса сорбции урана и тория. Экспериментально полученные изотермы сорбции обработаны с помощью уравнений Лэнгмюра и Фрейндлиха.

Ключевые слова: уран, торий, сорбция.

V. V. Menchuk, N. A. Perlova

I. I. Mechnikov Odessa national university,
Department of Physical and Colloidal Chemistry,
Dvoryanskaya st, 2, Odessa, 65082, Ukraine

**ISOLATION OF URANIUM(VI) AND THORIUM(IV) FROM AQUEOUS SOLUTIONS
BY INORGANIC SORBENTS**

Summary

Efficiency of use of a new sorbent on the basis of a silica gel at uranium and thorium isolation from their diluted aqueous solutions was investigated. It is shown that the investigated sorbent sorbs uranium and thorium better than a known sorbent (the silica gel). Influence of phases contact time, pH, the metal nature and solution ionic composition on the efficiency of uranium and thorium sorption process was studied. Experimentally received isotherms sorption are described by means of Langmuir's and Freundlich's equations.

Keywords: uranium, thorium, sorption.

УДК 541.138

А. Д. Андреянов, Л. И. Короленко, И. А. Кузнецова

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

ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ТРОЙНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СПЛАВОВ Ni-Cr-V И ЭНЕРГИЯ ФЕРМИ ЭТИХ МЕТАЛЛОВ

Установлена корреляция электрокаталитической активности сплавов Ni-Cr-V при переменном содержании ванадия со значениями энергии Ферми их компонентов. Электрокаталитическая активность сплавов оценивалась по плотностям тока, определенных экстраполяцией тафелевских прямых построенных на основе поляризационных кривых сплавов Ni-Cr-V, изученных методом суспензионного полуэлемента. Для расчета энергии Ферми различных металлов использовалась модель Зоммерфельда, в которой распределение электронов по скорости описывается статистикой Ферми-Дирака.

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

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

Сплавы Ni-Cr-V были получены по методике [1]. Никель и хром образуют твердые растворы, но при этом Ni имеет гранецентрированную кубическую (ГЦК) кристаллическую решетку, а хром и ванадий – объемноцентрированную кубическую (ОЦК). Вследствие этого хром и ванадий создают дефектность кристаллической структуры никеля, увеличивает адсорбционную способность поверхности сплавов, что способствует их каталитической активности. Содержание хрома в сплавах было неизменным и равнялось 6 массовым долям в %. Было интересно изучить на примере ванадия влияние третьего компонента в сплаве на его каталитическую активность. Известно, что ванадий образует твердые растворы на основе никеля в интервале концентраций до 42 мольных %. Поэтому в исследуемых сплавах содержание ванадия варьировали от 5 до 40 масс. %.

Сплавы никель-хром-ванадий, используемые в качестве катализаторов электровосстановления кислорода, были исследованы методом суспензионного кислородного полуэлемента [2]. 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 – окиснортутный 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 электрокаталитическую активность этих сплавов (табл. 1).

Таблица 1

Зависимость электрокаталитической активности сплавов никель-хром-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, $A \cdot 10^6$	190	290	225	200	140	90

В работе [3] показано, что электроны, находящиеся на поверхности Ферми, определяют большинство свойств металлов.

Как известно [3], энергия Ферми (ϵ_F) — это энергия, отделяющая занятые электронами энергетические состояния от свободных при $T = 0$. Электронов, находящихся на поверхности Ферми очень мало: в единице объёма 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. для них в этой области температур справедливы квантовые законы. 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 [4]. Согласно этой модели:

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

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, объём которой равен объёму, 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 r_s вычисляют по формуле:

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

где n — плотность электронов проводимости (число электронов на 1 см^3), которая равна:

$$n = 0,6022 \cdot 10^{24} \frac{Z \rho_m}{A},$$

где A — относительная атомная масса металла, Z — число электронов на внешнем уровне атома металла, ρ_m — массовая плотность металла в г/см^3 .

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, r_s/a_0 , энергии Ферми и скорости Ферми для ванадия, хрома и никеля представлены в табл. 2.

Как видно из табл. 2, ванадий и хром обладают более низкими значениями энергии Ферми и скорости Ферми электронов по сравнению с никелем.

Никель и хром отличаются от ванадия по ряду физических характеристик: параметр кристаллической решетки “а”, энергия ионизации, атомный радиус, энергия кристаллической решетки, работа выхода электрона.

Таблица 2

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

Металл	$n \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$	$r_s \cdot 10^8 \text{ см}$	r_s/a_0	$\epsilon_F, \text{ эВ}$	$v_F \cdot 10^8 \text{ см/с}$
V	14,09	1,19	2,25	9,87	1,86
Cr	8,33	1,42	2,69	6,92	1,56
Ni	18,28	1,09	2,06	11,67	2,04

При этом хром и ванадий обладают одинаковым типом кристаллической решетки и одинаковым значением электроотрицательности по Полингу (табл. 3).

Таблица 3

Некоторые физические характеристики компонентов сплава Ni-Cr-V [5,6]

Металл	Тип кристаллической решетки	Параметр решетки “а” нм	Атомный радиус, нм	Энергия ионизации, эВ	Электроотрицательность по Полингу	Работа выхода, эВ
Ni	ГЦК	0,352	0,124	7,635	1,8	4,50
Cr	ОЦК	0,289	0,127	6,765	1,6	4,58
V	ОЦК	0,303	0,131	6,74	1,6	4,12

Такое различие физических характеристик ванадия и никеля объясняет, почему при введении ванадия в кристалл никеля постепенно меняется его структура, возникают в ней искажения. Этому также способствует присутствие хрома в сплаве. Поверхности Ферми ванадия и хрома отличаются от поверхности Ферми никеля [6]. Введение ванадия и хрома в тройную систему благоприятствует увеличению доли более медленных электронов на поверхности Ферми. Это положительно сказывается на электрокаталитической активности сплавов. Но при более высоких концентрациях ванадия сказывается существенное различие вышеуказанных физических характеристик ванадия, никеля и хрома, что приводит к значительной неоднородности сплавов. К тому же значительное увеличе-

ние содержания ванадия разрушающе деформирует структуру тройной системы. В результате это приводит к уменьшению их электрокаталитической активности. Следовательно, должен наблюдаться максимум электрокаталитической активности сплава Ni-Cr-V при не высоком содержании ванадия, что хорошо согласуется с полученными экспериментальными данными.

Литература

1. А.с. СССР № 1769655 МКИ Н 01 4/90 Катализатор кислородного топливного элемента / Софронков А. Н., Первый Э. Н., Андреянов А. Д. (СССР) — № 4866840; Заявл. 05.07.90; Оpubл. 15.06.92.
2. Легенченко И. А., Первый Э. Н., Семизорова Н. Ф. Исследование ионизации водорода методом суспензионного полуэлемента // Электрохимия. — 1975. — 11, вып. 6. — С. 929–933.
3. Каганов М. И. Электроны на поверхности Ферми // Природа. — 1981. — № 8. — С. 20–31.
4. Ашкрофт Н., Мермин Н. Физика твердого тела. — М: Мир, 1979. — Т. 1. — 399 с.
5. Краткий справочник по химии / И. Т. Горюновский, Ю. П. Назаренко, Е. Ф. Некряч — К.: Наукова думка, 1987. — 829 с.
6. 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.

О. Д. Андриянов, Л. І. Короленко, І. О. Кузнєцова

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

ЕЛЕКТРОКАТАЛІТИЧНА АКТИВНІСТЬ ПОТРІЙНИХ ДИСПЕРСНИХ СПЛАВІВ Ni-Cr-V І ЕНЕРГІЯ ФЕРМІ ЦИХ МЕТАЛІВ

Резюме

Встановлено кореляцію електрокаталітичної активності сплавів Ni-Cr-V за змінного вмісту ванадію зі значеннями енергії Фермі їхніх компонентів. Електрокаталітична активність сплавів оцінювалась за щільностями струму, що визначалися екстраполяцією тафелівських прямих, побудованих на основі поляризаційних кривих сплавів Ni-Cr-M, що вивчалися методом суспензійного півелемента. Для розрахунку енергії Фермі різних металів використовувалась модель Зомерфельда, у якій розподіл електронів за швидкістю описується статистикою Фермі-Дірака.

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

A. D. Andreyanov, L. I. Korolenko, I. A. Kuznyetsova

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

Kanatna St., 112, Odessa, 65039 Ukraine, e-mail: ralaxmail@rambler.ru

**ELECTROCATALYTIC ACTIVITY OF THE TRIPLE DISPERSED Ni-Cr-V ALLOYS AND
THE FERMI ENERGY OF THESE METALS**

Summary

It was established the correlation of the electrocatalytic activity of alloys Ni-Cr-V at the variable contents of the vanadium with values of Fermi energy of their components. Electrocatalytic activity of alloys was estimated by density of the current, determined by extrapolation of Tafel straight lines, constructed on the basis of polarizing curve alloys Ni-Cr-V investigated 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-Cr-V, the electrocatalytic activity, Fermi energy.

Зміст

Т. Л. Ракитська, А. С. Труба, Л. А. Раскола, А. А. Еннан	
Низькотемпературні каталізатори розкладу озону на основі Cu(II)	73
В. В. Ведута, В. Ф. Анікін, Н. Ф. Федько	
Сучасні уявлення про приєднання молекулярних галогенів до подвійного карбон-карбонового зв'язку	93
Л. С. Кікоть, О. Ю. Ляпунов	
Нові крауновмісні молекулярні кліпси на основі дифенілглікольурилу.....	120
Т. В. Павловська, Ю. В. Ішков, О. В. Мазепа, В. І. Павловський	
Порфірини з 1,4-бензодіазепіновими замісниками	126
О. Д. Андріянов, Л. І. Короленко, І. О. Кузнєцова	
Ентальпійний та ентропійний чинники та електрокаталітична активність потрійних дисперсних сплавів Ni-Cr-Zn	133
Т. В. Кокшарова, І. С. Гриценко	
Каталітична активність нікотинамідних комплексів валератів та бензоатів 3d-металів в розкладі пероксиду водню	138
Інформація для авторів	143

Содержание

Т. Л. Ракитская, А. С. Труба, Л. А. Раскола, А. А. Эннан	
Низкотемпературные Cu(II)-содержащие катализаторы разложения озона	73
В. В. Ведута, В. Ф. Аникин, Н. Ф. Федько	
Современные представления о присоединении молекулярных галогенов к двойной углерод-углеродной связи	93
Л. С. Кикоть, А. Ю. Ляпунов	
Новые краунсодержащие молекулярные клипсы на основе дифенилгликольурилы	120
Т. В. Павловская, Ю. В. Ишков, А. В. Мазепа, В. И. Павловский	
Порфирины с 1,4-бензодиазепиновыми заместителями	126
А. Д. Андреянов, Л. И. Короленко, И. А. Кузнецова	
Энтальпийный и энтропийный факторы и электрокаталитическая активность тройных дисперсных сплавов Ni-Cr-Zn	133
Т. В. Кокшарова, И. С. Гриценко	
Каталитическая активность никотинамидных комплексов валератов и бензоатов 3d-металлов в разложении пероксида водорода	138
Информация для авторов	143

УДК 542.924:541.127:546.26

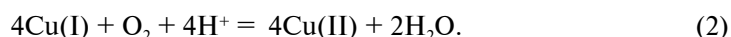
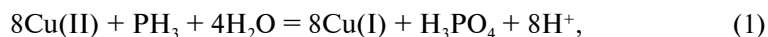
Т. Л. Ракитская¹, А. С. Труба^{1,2}, Л. А. Раскола¹, А. А. Эннан²¹Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова,
кафедра неорганической химии и химической экологии,
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082, Украина²Физико-химический институт защиты окружающей среды
и человека МОН и НАН Украины,
ул. Преображенская, 3, Одесса, 65082, Украина**НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ Cu(II)-СОДЕРЖАЩИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ
РАЗЛОЖЕНИЯ ОЗОНА**

Представлены полученные за последние годы результаты по разложению озона комплексами меди(II) общей формулы $\text{CuL}_4/\text{SiO}_2$, где $\text{L} = \text{Cl}^-$, NO_3^- , гексаметилен-тетрамин и некоторые основания Шиффа. Дано физико-химическое обоснование протекания этой реакции.

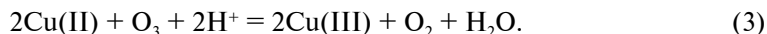
Ключевые слова: комплексы меди(II), катализатор, озон, разложение.

1. Введение

Известно очень много реакций, особенно окисления органических соединений, в которых в качестве катализатора используются различные соединения меди(II). Механизм действия соединений Cu(II) может быть представлен в виде трех основных схем. Ион меди(II) катализирует: i) перенос атома кислорода к субстрату; ii) разложение H_2O_2 и алкилгидропероксидов с целью генерирования свободных радикалов для окисления субстратов; а также iii) окисляет координированный субстрат, а исходная форма иона металла регенерируется окислением кислородом [1]. В последнем случае, в результате попеременного окисления-восстановления центрального атома и при постоянном введении окисляемого вещества можно достичь истинно-каталитического процесса. Галогенидные комплексы меди(II) как в растворе, так и закрепленные на различных носителях эффективно катализируют окисление фосфина кислородом [2–5], монооксида углерода кислородом совместно с Pd(II) [6]. При этом механизм каталитического действия аналогичный (iii), т. е. осуществляются реакции попеременного восстановления-окисления, например в случае реакций фосфина:



Протекание указанных реакций термодинамически обусловлено, так как разности соответствующих редокс-пар $\text{Cu(II)}/\text{Cu(I)}$ и $\text{PH}_3/\text{H}_3\text{PO}_4$, а также $\text{Cu(II)}/\text{Cu(I)}$ и $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ являются положительными ($\Delta E > 0$). В этой связи становится понятно, почему Cu(II) в растворе не катализирует разложение озона, которое, судя по многочисленным данным, обобщенным нами в работе [7], должно включать стадию:



Хотя в кислой среде озон является сильным окислителем ($\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$, $\varphi = 2,07\text{В}$), однако редокс-потенциал пары $\text{Cu(III)}/\text{Cu(II)}$ составляет 2,4В [8], поэтому $\Delta E < 0$ и процесс термодинамически невозможен. Для многих редокс-процессов с участием d-металлов термодинамический запрет удается снять путем варьирования природы лигандов, и таким образом понижая или повышая редокс-потенциал пары $\text{ML}^{n+1}/\text{ML}^n$ (заряды лигандов опущены) относительно их акваформ $\text{M}_{\text{aq}}^{n+1}/\text{M}_{\text{aq}}^n$ [2, 3, 9]. В водной среде только при $\text{C}_{\text{HCl}} > 4,0$ моль/л хлорид меди(II) с незначительной скоростью разлагает озон, однако, по мнению авторов [10], меди(II) отведена роль катализатора окисления хлорид-иона озоном.

Нами впервые показано, что закрепленные на различных носителях комплексные соединения меди(II) — CuL_j ($\text{L} = \text{Cl}^-, \text{NO}_3^-$, гексаметиленetetрамин (ГМТА), основания Шиффа) катализируют разложение озона [7, 11–19]. В настоящей работе изложены некоторые общие подходы прогнозирования активности металлокомплексов в редокс-реакциях с окислителями и восстановителями, обобщены и сопоставлены данные по кинетике и каталитической активности комплексов CuL_j , закрепленных на кремнеземах (силикагель, аэросил), представлены новые корреляции между составом комплексов и их активностью.

2. Прогнозирование реакционной способности комплексов меди(II) при разложении озона

Для редокс-реакций с участием металлокомплексов было предложено [2, 3] корреляционное уравнение

$$\lg k = \lg k_0 + a \left[\gamma^{-1} \left(\mp \varphi_{\text{M}^{n+1}/\text{M}^n} \pm \varphi_x \pm \gamma \lg \frac{\alpha_x}{\alpha'_x} \right) \right], \quad (4)$$

где $\gamma = \text{RT}/n\text{F}$; $\varphi_{\text{M}^{n+1}/\text{M}^n}$ — редокс потенциал пары $\text{M}^{n+1} + \bar{e} = \text{M}^n$; φ_x — редокс-потенциал лиганда $\text{X}_2 + 2\bar{e} = 2\text{X}^-$; α_x, α'_x — константы устойчивости комплексов, образованных лигандом X^- с окисленной и восстановленной формами центрального атома. С помощью этого уравнения можно рассчитать (если известны все константы) или предсказать влияние ионов металла и лигандов на константу скорости окисления металлокомплексов, например озоном, (верхний ряд знаков) и скорость восстановления (нижний ряд знаков) металлокомплексов, например восстановителями $\text{O}_2^{\cdot-}, \text{HO}_2^{\cdot}, \text{H}_2\text{O}_2, \text{H}_2\text{O}$, образующимися в ходе разложения озона. Так константа скорости окисления металлокомплексов убывает с увеличением редокс-потенциала пары $\text{M}^{n+1}/\text{M}^n$, но возрастает с увеличением редокс-потенциала лиганда X^- и соотношения констант α_x/α'_x . Противоположные зависимости (нижний ряд знаков в уравнении) для реакции восстановления комплексов.

Таким образом, истинно каталитический процесс разложения озона, включающий стадии попеременного окисления-восстановления ионов меди, может быть достигнут только при оптимальном соотношении термодинамических величин, входящих в уравнение (4). Корреляционное уравнение получено исходя из модели внутрисферного механизма переноса электрона между окислителем и восстановителем, а следовательно обратимого редокс-превращения мостикового лиганда ($\text{X} = \text{Cl}^-, \text{H}_2\text{O}$ и др). Хотя электрохимические реакции комплексов 3d-металлов с основаниями Шиффа являются обратимыми, а процесс переноса

са электрона быстрым, применить уравнение (4) в полном виде для объяснения реакционной способности таких комплексов по отношению к озону не представляется возможным, так как лиганды в ходе реакции претерпевают окислительную деструкцию под действием озона или ОН-радикалов, наиболее сильных окислителей. Очевидно, в таком случае можно предсказать только влияние редокс-потенциала пары M^{n+1}/M^n на константу скорости разложения озона.

При анализе большого массива научной информации об электрохимических свойствах комплексов 3d-металлов с органическими основаниями разной силы отмечено существенное влияние природы лигандов на редокс-свойства комплексов [20], а в случае комплексов с основаниями Шиффа их редокс-свойства зависят от: природы металла переменной валентности; природы мостикового лиганда, соединяющего иминные атомы азота [20]; общего числа бензольных колец в составе комплекса; природы заместителей как в альдегидной [21–27], так и в иминной компонентах комплексов [28]; геометрии координационного узла (цис-, транс-изомерия) [26, 28].

В табл. 1 представлены данные, демонстрирующие влияние природы лиганда на значение пика восстановительного потенциала ($E_{1/2}$) и констант устойчивости соответствующего комплекса (pK), рассчитанных из электрохимических измерений [28]. Видно, что природа лиганда существенно влияет на редокс-потенциал пары Cu(II)/Cu(I).

Таблица 1

Восстановительные потенциалы для пары Cu(II)/Cu(I) и константы устойчивости комплексов Cu(II) с различными лигандами

Комплекс	$E_{1/2}^*$, В	pK
Cu(II)salen	–0,48	39
Cu(en) $_2^{2+}$	0,33	25
Cu(bipy) $_3^{2+}$	0,83	16
Cu(py) $_4^{2+}$	1,30	8,4
CuCl $_2$	1,31	8,2

*Измерены с помощью циклической вольтамперометрии стеклянно-угольным электродом в ацетонитриле, содержащим 0,1 М TEAP.

В ацетонитриле восстановительный потенциал для комплексов [Cu(II)-salen] составляет –0,48 В, а для CuCl $_2$ – (+1,31 В). Это свидетельствует о том, что в комплексе с основанием Шиффа медь(II) значительно труднее восстанавливается, т.е. окислительные свойства ее выражены очень слабо. В случае CuCl $_2$ (в ацетонитриле) потенциал настолько высок, что возможно даже внутрисферное окисление хлорид-иона до хлора и восстановление Cu(II) до Cu(I) [29]. Понижение потенциала комплекса [Cu(II)salen] обусловлено сильно выраженными донорными свойствами основания Шиффа и образованием довольно устойчивого комплекса (pK = 39). С повышением pK значение редокс-потенциала Cu(II)/Cu(I) уменьшается, что находится в соответствии с общими теоретическими представлениями о взаимосвязи между устойчивостью комплексов и их окислительно-восстановительными свойствами. Таким образом, можно утверждать, что снижение редокс-потенциала пары Cu(II)/Cu(I) в комплексах [Cu(II)salen]

будет способствовать их окислению, например озоном. С другой стороны данные [30] свидетельствуют о том, что потенциал пары Cu(III)/Cu(II) в комплексах Cu(III) с различными аминокислотами в водном растворе ($\mu = 1,0 \text{ M NaClO}_4$) имеет положительное значение (в области от +1,027 до +0,38 В относительно водородного электрода в зависимости от pK_a аминокислоты), но намного ниже, чем для аквакомплексов $\text{Cu(III)aq/Cu(II)aq}$ $\varphi = 2,4 \text{ В}$. Можно ожидать, что для комплексов Cu(III) с основаниями Шиффа (до настоящего времени такие комплексы не синтезированы) потенциал также будет значительно ниже, чем для аквакомплексов Cu(III) , поэтому окисление Cu(II) озоном термодинамически возможно. С другой стороны отрицательное значение потенциала для $[\text{Cu(II)salen}]$ и сильно выраженные донорные свойства лигандов свидетельствуют том, что электронная плотность на центральном атоме значительно увеличена и состояние меди ближе к Cu(I) , что делает вероятным также такое смещение $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{O}_3$.

3. Состав, активность комплексов $\text{CuL}_2^{2-}/\text{SiO}_2$ и механизм разложения озона

Нами [15, 18] методами ЭСДО и ЭПР проведены исследования закрепленных на силикагеле ацидокомплексов меди(II). В электронных спектрах комплексов $\text{CuL}_2/\text{SiO}_2$ ($\text{L} = \text{Cl}^-$, NO_3^-), полученных методом импрегнирования, максимум поглощения отмечается в одной и той же области при 12800 см^{-1} (${}^2\text{Eg} \rightarrow \text{T}_2$); Cu(II) находится в искаженно-октаэдрическом кислородном или смешанном кислороднохлоридном (для $\text{L} = \text{Cl}^-$) окружении. Идентичность спектров объясняется тем, что лиганды H_2O , Cl^- , NO_3^- , а также поверхностная группа $\equiv\text{SiOH}$ при комплексообразовании создают относительно слабые и близкие по величине кристаллические поля, поэтому на поверхности формируются комплексы, слабо связанные с силанольной функциональной группой непосредственно $\equiv\text{SiOHCuL}_2$ (I) или через молекулу воды $\equiv\text{SiOH}(\text{H}_2\text{O})\text{CuL}_2$ (II) [5, 6]. Спектры ЭПР ($g_{\parallel} = 2,386$, $g_{\perp} = 2,07$, $A = 149 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$) подтверждают аксиальноискаженное октаэдрическое окружение меди(II) ($g_{\parallel} > g_{\perp}$) в поверхностных комплексах типа (I) и (II). При дополнительном введении хлорид-ионов ($\text{C}_{\text{Cl}^-} \geq 2 \cdot 10^{-4} \text{ моль/г}$) в систему $\text{CuCl}_2/\text{SiO}_2$ в спектрах ЭСДО отмечается сдвиг края полосы с переносом заряда (33000 см^{-1}) в длинноволновую область, что указывает на формирование хлоридных комплексов меди(II).

Состав хлоридных комплексов меди(II), а, следовательно, их активность в реакции разложения озона, зависит от содержания хлорид-ионов и нами впервые применены кинетические данные для расчета последовательных констант устойчивости, определения состава комплексов и парциальных кинетических констант, характеризующих активность комплексов с разным числом хлорид-ионов в координационной сфере меди(II). Ранее [12, 14] показано, что разложение озона в системах KCl/SiO_2 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2/\text{SiO}_2$ малоэффективно и число каталитических циклов намного меньше единицы. Существенное возрастание кинетических и стехиометрических параметров достигается в системах $\text{CuL}_2\text{-KCl}/\text{SiO}_2$, где $\text{L} = \text{Cl}^-$, NO_3^- . На рис. 1 в качестве примера представлены данные по изменению скорости реакции во времени при разложении озона системой $\text{CuCl}_2\text{-KCl}/\text{SiO}_2$ при разном содержании хлорид-ионов.

Данные табл. 2 демонстрируют влияние C_{Cl^-} в системах KCl/SiO_2 , $\text{CuCl}_2\text{-KCl}/\text{SiO}_2$ на начальную скорость реакции $W_{\text{н}}$, константу скорости первого порядка по озону k_1 , количество разложившегося озона $Q_{\text{он}}$ и число каталитических циклов n , рассчитанных с учетом стехиометрии реакций (3) и (5):



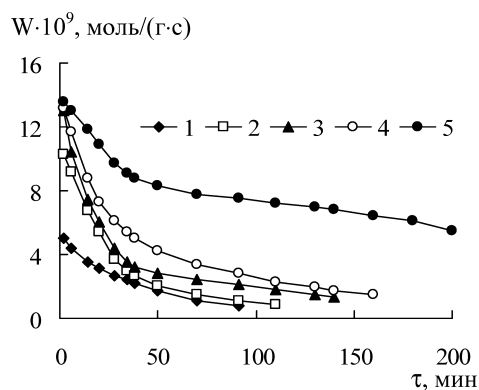


Рис. 1. Изменение скорости реакции во времени при разложении озона в системе $CuCl_2$ -KCl/SiO₂ при $C_{Cl^-} \cdot 10^5$, моль/г: 1 — 0,24; 2 — 0,44; 3 — 2,2; 4 — 6,2; 5 — 20,2 ($C_{CuCl_2} = 1,2 \cdot 10^{-6}$ моль/г; $C_{O_3}^H = 8,3 \cdot 10^{-6}$ моль/л)

Таблица 2

Влияние C_{Cl^-} на кинетические и стехиометрические параметры реакции разложения озона в системах CuL_2 -KCl/SiO₂ ($C_{O_3}^H = 8,3 \cdot 10^{-6}$ моль/л)

$\Sigma C_{Cl^-} \cdot 10^5$, моль/г	$W_n \cdot 10^9$, моль/(г·с)	$k_1 \cdot 10^4$, с ⁻¹	$Q_{on} \cdot 10^5$, моль O ₃	n
Система KCl/SiO ₂				
2,0	8,8	1,7	3,7	0,2
20,0	13,0	1,8	17,7	0,09
40,0	13,9	1,6	29,0	0,07
Система $CuCl_2$ -KCl/SiO ₂ ; $C_{CuCl_2} = 1,2 \cdot 10^{-6}$ моль/г				
0,24	5,0	1,4	12,2	20,0
0,44	10,1	3,0	20,6	34,0
2,2	13,0	5,0	28,0	47,0
6,2	13,5	7,1	38,2	64,0
20,2	14,0	10,2	100,0	177,0
Система $Cu(NO_3)_2$ -KCl/SiO ₂ ; $C_{Cu(NO_3)_2} = 1,8 \cdot 10^{-6}$ моль/г				
0,20	2,5	1,3	2,8	3,0
0,44	2,8	1,7	3,0	3,0
2,0	3,2	2,5	3,6	4,0
6,0	6,1	4,0	12,6	14,0
20,0	13,2	9,0	55,9	62,0

Расчет констант скорости k_1 при разных C_{Cl^-} (табл. 2) показал, что хлорид-ионы существенно влияют на каталитическую активность $Cu(II)$, а характер зависимости $k_1 = f(C_{Cl^-})$ (выход на плато при $C_{Cl^-} \geq 2,2 \cdot 10^{-5}$ моль/г) указывает на образование поверхностных хлоридных комплексов меди(II), более активных в реакции, чем аквакомплексы. На основании экспериментальных данных в трех сериях опытов рассчитано количество озона ($Q_{оп}$, моль O_3), вступившего в реакцию. С увеличением C_{Cl^-} в указанных системах возрастает $Q_{оп}$, что обусловлено увеличением числа каталитических циклов (n). Полученные данные указывают на то, что сами хлорид-ионы не катализируют разложение озона и $Q_{оп}$ не отвечает стехиометрии реакции (5). В случае меди(II) ($Cu(NO_3)_2$, $CuCl_2$) даже при $C_{Cl^-} = 0,2 \cdot 10^{-5}$ моль/г число каталитических циклов с учетом стехиометрии реакции (3) равно соответственно 3, 20 и возрастает до 177.

Данные по влиянию C_{Cl^-} на k_1 были использованы для расчета последовательных констант устойчивости хлоридных комплексов меди(II) и идентификации состава комплексов, ответственных за разложение озона. Для этого необходимо было пересчитать концентрации хлорид-ионов на объем адсорбированной воды $V_{H_2O} = 1,0 \cdot 10^{-3}$ л и выразить их через активность (табл. 3)

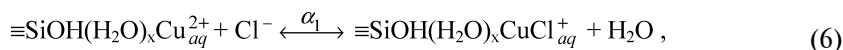
Таблица 3

Данные о составе (α_j) и каталитической активности (K_j) комплексов $CuCl_j^{2-j}/SiO_2$ в реакции разложения озона ($C_{O_3}^H = 8,3 \cdot 10^{-6}$ моль/л)

$C_{Cl^-} \cdot 10^5$ моль/г	$*a_{Cl^-}$	$**a_{H_2O}$	$\lg \frac{a_{H_2O}}{a_{Cl^-}}$	$k_1 \cdot 10^4, c^{-1}$		Константа устойчивости, α_j	Кинетическая константа $K_j \cdot 10^2$, л/моль·с
				эксп.	рассч. по (13)		
Система $Cu(NO_3)_2$ -KCl/SiO ₂ ; $C_{Cu(NO_3)_2} = 1,8 \cdot 10^{-2}$ моль/л ($1,8 \cdot 10^{-6}$ моль/г)							
0,24	0,02	0,60	1,50	1,3	1,5	$\alpha_1 = 33 \pm 3$ $\alpha_2 = 2,0 \pm 0,2$ $\alpha_1 = 27,5[31]$ $\alpha_2 = 6 \pm 2[31]$	$K_1 = 1,4 \pm 0,14$ $K_2 = 6,0 \pm 0,6$
0,44	0,04	0,60	1,22	1,7	2,3		
2,00	0,16	0,60	0,57	2,5	4,4		
6,00	0,48	0,59	0,09	4,0	6,2		
20,00	1,60	0,57	-0,46	9,0	9,4		
Система $CuCl_2$ -KCl/SiO ₂ ; $C_{CuCl_2} = 1,2 \cdot 10^{-2}$ моль/л ($1,2 \cdot 10^{-6}$ моль/г)							
0,24	0,02	0,60	1,50	1,4	1,5	$\alpha_1 = 36 \pm 4$	$K_1 = 1,6 \pm 0,16$
0,44	0,04	0,60	1,22	3,0	2,3	$\alpha_2 = 2,5 \pm 0,2$	$K_2 = 10,0 \pm 1$
2,20	0,18	0,60	0,52	5,0	5,8	$\alpha_1 = 4,1[32]$	
6,20	0,49	0,59	0,08	7,1	8,7	$\alpha_2 = 0,1[32]$	
20,00	1,60	0,57	-0,46	10,2	11,0		

* $a_{Cl^-} = f_{Cl^-} \cdot C_{Cl^-}$; $f_{Cl^-} = 0,8$; ** a_{H_2O} — активность адсорбированной воды

Из зависимости $1/k_1 - a_{H_2O}/a_{Cl^-}$ (табл. 3) для обеих систем $Cu(NO_3)_2-KCl/SiO_2$ и $CuCl_2-KCl/SiO_2$ получены последовательные константы устойчивости, которые характеризуют установление следующих равновесий:



С учетом равновесий (6) и (7) и условия

$$C_{Cu(II)} = \sum_{j=0}^4 [CuCl_j^{2-j}] \quad (8)$$

по формуле

$$\chi_j = \frac{\beta_j a_{Cl^-}^j \cdot a_{H_2O}^{N-j}}{\sum_{j=0}^N \beta_j a_{Cl^-}^j \cdot a_{H_2O}^{N-j}}, \quad (9)$$

где $\beta_0=1$, $\beta_1=\alpha_1$; $\beta_2=\alpha_1\alpha_2$, рассчитана диаграмма распределения хлоридных комплексов меди(II), которая представлена в координатах $\chi_j = f(\lg a_{H_2O}/a_{Cl^-})$ (рис. 2).

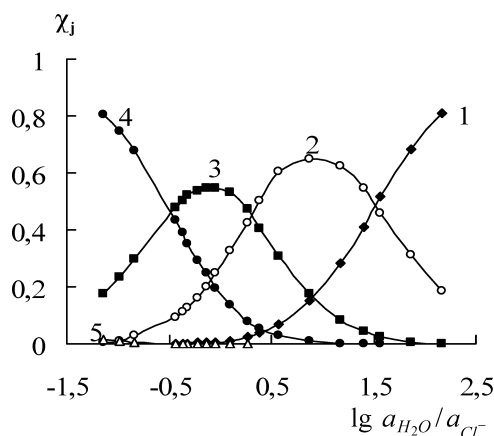
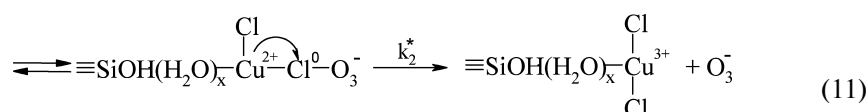
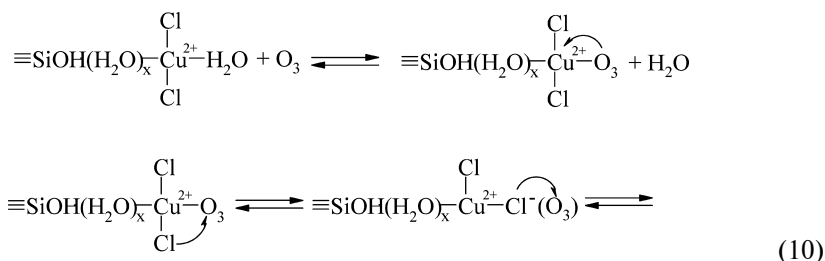


Рис. 2. Диаграмма распределения импрегнированных $CuCl_j^{2-j}/SiO_2$ -комплексов в зависимости от $\lg a_{H_2O}/a_{Cl^-}$. χ_j : 1 – Cu_{aq}^{2+} ; 2 – $CuCl_{aq}^+$; 3 – $CuCl_{2aq}$; 4 – $CuCl_{3aq}^-$; 5 – $CuCl_4^{2-}$

Параметр a_{H_2O}/a_{Cl^-} учитывает влияние активностей воды и хлорид-ионов на положение равновесия при комплексообразовании. Видно, что с уменьшением $\lg a_{H_2O}/a_{Cl^-}$ в области от 1,5 до -0,46 доля Cu_{aq}^{2+} уменьшается, доля $CuCl_{aq}^+$ проходит через максимум, а доля комплекса $CuCl_{2aq}$ в указанной области изменяется симбатно k_1 . Таким образом, закрепленные комплексы состава $CuCl_{aq}^+$ и $CuCl_{2aq}$ ответственны за разложение озона. На основании проведенного анализа механизмов разложения озона металлокомплексными соединениями [7], а также с учетом состава хлоридных комплексов меди(II), внутрисферного механизма переноса электрона в промежуточном комплексе, стадии процесса запишутся следующим образом:



В соответствии с предложенным механизмом по стадии (10) образуется промежуточный комплекс между CuCl_2 и молекулой озона, который распадается по лимитирующей стадии (11). Стадия (11) отражает суммарный процесс превращения промежуточного комплекса, в котором перенос электрона между центральным атомом и молекулой озона осуществляется через мостиковый лиганд Cl^- . С учетом природы лимитирующей стадии можно записать

$$W = k_1^*[\text{CuCl}(\text{O}_3)]^+ + k_2^*[\text{CuCl}_2(\text{O}_3)] \quad (12)$$

Уравнение (12) можно преобразовать и получить выражение (13) для эффективной константы скорости с учетом доли активных комплексов

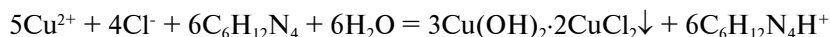
$$k_{\text{эф}} = k_1/C_{\text{Cu(II)}} = K_1\chi_1 + K_2\chi_2, \quad (13)$$

где $K_1 = k_1^*\eta_1$, $K_2 = k_2^*\eta_2$ – парциальные кинетические константы, характеризующие реакционную способность комплексов состава CuCl^+ и CuCl_2 , соответственно; χ_1 и χ_2 – доли этих комплексов. Адекватность уравнения (13) экспериментальным данным демонстрируют расчеты (табл. 3). Кроме того, полученные значения последовательных констант устойчивости комплексов α_1 и α_2 находятся в соответствии с полученными независимым путем [31, 32]. С увеличением числа хлорид-ионов в координационной сфере меди(II) возрастает активность комплексов в реакции разложения озона, $K_1 < K_2$.

4. Разложение озона закрепленными на SiO_2 комплексами меди(II) с гексаметилентетраминном

Благодаря наличию донорных атомов азота (sp^3 -гибридизация) молекула ГМТА легко образует комплексные соединения с различными ионами металлов. Однако потенциально четырехдентатный ГМТА демонстрирует исключительно монодентатные свойства при комплексообразовании в растворе [33].

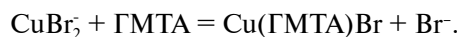
Попытки изучить равновесия комплексообразования в концентрированных растворах $\text{CuCl}_2\text{--C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4\text{--H}_2\text{O}$ [34] ($C_{\text{CuCl}_2} = C_{\text{ГМТА}} = 0,25$ моль/л) и $\text{CuCl}_2\text{--C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4\text{--NaCl--H}_2\text{O}$ [35] не дали положительного результата, поскольку в первом случае по реакции



образовался осадок основной соли, в составе которого ГМТА не обнаруживался. Во втором случае формировался белый кристаллический осадок $3\text{CuCl} \cdot \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$, который во влажном состоянии медленно окислялся. Из спиртовых растворов

$\text{CuX}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ ($\text{X} = \text{Cl}$ [34]; $\text{X} = \text{Br}$ [35]) образуются осадки $\text{CuX}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$, которые легко разлагаются водой с образованием основных солей.

Авторы [36], изучая механизм растворения меди в электрохимической системе $\text{Cu}/\text{ГМТА}/\text{Br}^-$, установили образование комплекса меди(I) с ГМТА по реакции замещения:



Очень ограничена информация о каталитической активности комплексов 3d-металлов с ГМТА. Можно привести примеры по исследованию кинетики разложения пероксида водорода [33, 37, 38] и антиоксидантной способности биядерных комплексов общей формулы $[\text{L} \cdot \text{MCl}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot \text{MCl}_2 \cdot \text{L}]$, где $\text{M} = \text{Co(II)}, \text{Mn(II)}, \text{Cu(II)}, \text{Ni(II)}, \text{Ba(II)}$; $\text{L} = (\text{CH}_3)_2\text{SO}$, сульфолан ($\text{C}_4\text{H}_8\text{SO}_2$); $\alpha, \alpha' - (\text{CH}_3)_2\text{C}_5\text{H}_3\text{NO}$ [39].

Данные о каталазной активности комплексов $n\text{MX}_2 \cdot m(\text{CH}_2)_6\text{N}_4 \cdot p\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Ni(II)}, \text{Zn(II)}, \text{Cr(II)}, \text{Mn(II)}, \text{Pb(II)}, \text{Cu(II)}, \text{Co(II)}$) в водно-щелочных растворах обобщены только в работе [33]. Нами не обнаружено продолжения этих работ ни упомянутыми авторами, ни другими исследователями. По нашему мнению, при изучении кинетики разложения пероксида водорода заранее синтезированными комплексами в водно-щелочной среде не контролировалось (или по крайней мере об этом не сообщается) состояние комплекса и его возможность диссоциировать, как это характерно для комплексов Co(II) [40], или разлагаться, что установлено для комплексов Cu(II) [34]. Этим, очевидно, можно объяснить практически одинаковую каталазную активность предварительно синтезированного комплекса $\text{CoCl}_2 \cdot 2(\text{CH}_2)_6\text{N}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и раствора с соотношением CoCl_2 и ГМТА равному 1:2 (при одинаковом содержании Co(II) и ГМТА). При этом надо принять во внимание, что каталазная активность непосредственно солей металлов, например ацетатов, достаточно высокая и возрастает в ряду $\text{Ni(II)} < \text{Zn(II)} < \text{Cr(II)} < \text{Mn(II)}, \text{Pb(II)} < \text{Cu(II)} < \text{Co(II)}$.

Комплексы состава M(ГМТА)SO_4 ($\text{M} = \text{Mn}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$) были закреплены на катионообменной смоле марки Wofatit KPS (Германия) ($\text{MSO}_4(\text{ГМТА})/\text{КС}$ (КС — катионообменная смола)) и изучены в реакции разложения пероксида водорода в щелочной среде ($\text{pH } 8,0 - 8,2$) [37]. Установлены первый порядок по H_2O_2 , сохранение состава закрепленных комплексов после реакции с H_2O_2 , протекание реакции с участием радикалов или радикал-ионов (скорость реакции понижалась с введением в среду алилацетата — ингибитора радикально-цепных процессов). Механизм разложения пероксида водорода в щелочной среде закрепленными на смоле комплексами M(ГМТА)^{2+} состоит в формировании в конечном итоге пероксокомплексов, подвергающихся самопроизвольному распаду с выделением молекулы кислорода:



Появление OH^- -ионов объясняет повышение pH раствора в конце реакции.

Не смотря на ограниченные сведения о каталазной активности комплексов $\text{MSO}_4(\text{ГМТА})/\text{КС}$, важным является то, что образующиеся в ходе разложения H_2O_2 радикалы не взаимодействуют с ГМТА, в результате чего не изменяется состав комплекса и возможно его повторное использование в реакции. Каталитическая активность комплексов $\text{MSO}_4(\text{ГМТА})/\text{КС}$ определяется природой центрального атома и убывает в ряду $\text{Mn(II)} > \text{Co(II)} > \text{Cu(II)}, \approx \text{Ni(II)}$.

Нами [14] впервые показана возможность применения закрепленных на SiO_2 комплексов меди(II) с ГМТА для разложения озона. Для подавления гидролиза хлорида меди(II) в растворе ГМТА, применили двухстадийное раздельное нанесение компонентов на силикагель. Установлено, что порядок нанесения компонентов Cu(II)/ГМТА/SiO_2 (1) или ГМТА/Cu(II)/SiO_2 (2) не влияет на кинетику разложения озона, в то время как образцы, полученные импрегнированием в одну стадию Cu(II)-ГМТА/SiO_2 (3) на 20–30% хуже разлагали озон. Все образцы готовили по первой схеме. Проведены тщательные исследования по влиянию C_{CuCl_2} и $C_{\text{ГМТА}}$ на кинетику разложения озона и определена та область концентраций компонентов, при которых обнаруживается влияние меди(II) на активность совместной системы. Из данных рис. 3 видно, что вкладом реакции разложения озона образцами $\text{CuCl}_2/\text{SiO}_2$ можно пренебречь при содержании меди(II) не более $5,0 \cdot 10^{-6}$ моль/г (кривые 2, 3).

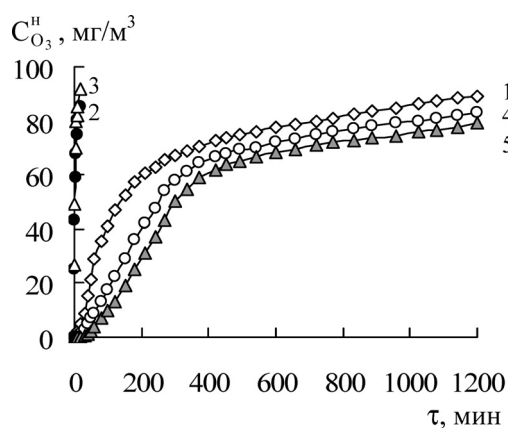


Рис. 3. Изменение $C_{\text{O}_3}^H$ во времени при разложении озона образцами: ГМТА/ SiO_2 (1); $\text{CuCl}_2/\text{SiO}_2$ (2, 3); $\text{CuCl}_2/\text{ГМТА/SiO}_2$ (4, 5) при $C_{\text{CuCl}_2} \cdot 10^6$, моль/г: 1 – 0; 2 и 4 – 1,0; 3 и 5 – 5,0 ($C_{\text{O}_3}^H = 100$ мг/м³; $C_{\text{ГМТА}}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

Положительный эффект меди(II) выразительнее всего проявляется при $C_{\text{ГМТА}} = 1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/г (кривые 4, 5), особенно хорошо это видно на начальных участках кинетических кривых. При $C_{\text{CuCl}_2} = 5,0 \cdot 10^{-6}$ моль/г в течение 40 мин. озон на выходе из реактора не обнаруживается.

Обращает внимание, что как для индивидуальных, так и совместных систем $C_{\text{O}_3}^H$ со временем возрастает. Как показал эксперимент, тормозящее действие оказывает накапливающаяся в ходе реакции вода; образцы частично утрачивают свою активность после первой сушки при 90°C и практически не изменяют после второй сушки (рис. 4). Наблюдающаяся стабилизация в активности образца $\text{CuCl}_2/\text{ГМТА/SiO}_2$ может свидетельствовать о том, что вклад свободного лиганда минимальный и, по сути, в разложении озона участвует непосредственно комплекс меди(II) с ГМТА.

Данные ИК-спектроскопии, ЭСДО и термогравиметрического анализа показали, что в сложной системе $\text{CuCl}_2/\text{ГМТА/SiO}_2$ формируется поверхностный комплекс общей формулы $\text{CuCl}_2 \cdot \text{ГМТА} \cdot x\text{H}_2\text{O/SiO}_2$, в котором связь центрального атома с поверхностной ОН-группой и молекулой ГМТА осуществляется

посредством водородных связей, формируемых с участием молекул воды; молекула ГМТА в составе комплекса является внешнесферным лигандом. Расчеты кинетических и стехиометрических параметров разложения озона (табл. 4) указывают на возрастание $k'_{эф}$ и числа каталитических циклов по сравнению с индивидуальными системами.

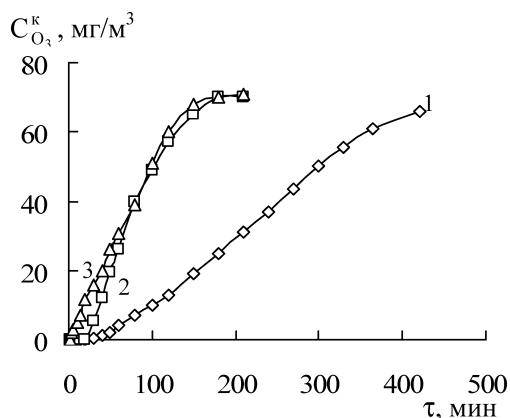


Рис. 4. Изменение $C_{O_3}^к$ во времени при разложении озона образцами $CuCl_2/ГМТА/SiO_2$: 1 — исходный; 2–3 — после сушки при $90^\circ C$ ($C_{CuCl_2} = 5 \cdot 10^{-6}$; $C_{ГМТА} = 1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/г; $C_{O_3}^H = 100$ мг/м³)

Таблица 4

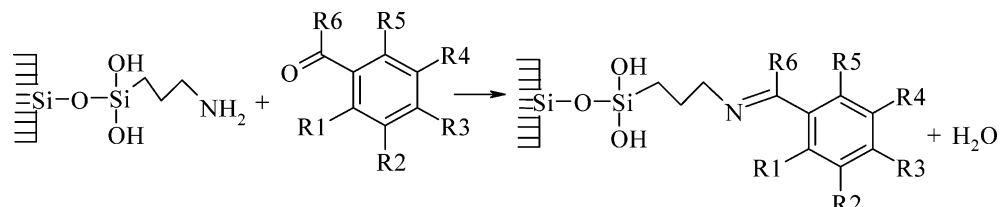
Кинетический и стехиометрический анализ данных по разложению озона комплексами $CuCl_2 \cdot ГМТА \cdot xH_2O/SiO_2$ при разной $C_{Cu(II)}$ ($C_{O_3}^H = 2,1 \cdot 10^{-6}$ моль/л)

$C_{Cu(II)} \cdot 10^6$, моль/г	$C_{ГМТА} \cdot 10^4$, моль/г	$\tau_{1/2}$, с	$k'_{эф} \cdot 10^4$, с ⁻¹	$Q_{1/2} \cdot 10^4$, моль O_3	$Q_{оп} \cdot 10^4$, моль O_3	n	$n_{Cu(II)}$
0	1,0	12900	0,19	2,60	7,70	0,77	—
1,0	—	150	—	—	0,08	—	0,8
5,0	—	120	—	—	0,07	—	0,1
1,0	1,0	15000	22,40	3,28	8,65	0,42	86,5
5,0	1,0	18000	5,26	3,96	9,94	0,47	19,9

5. Состав и активность комплексов меди(II) с некоторыми основаниями Шиффа, иммобилизованными на аэросиле

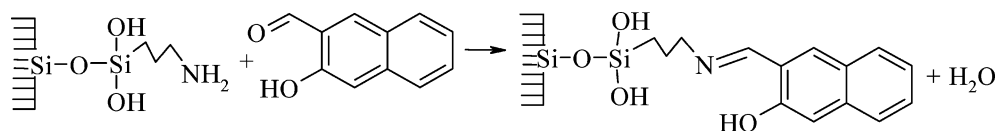
Нами впервые изучена кинетика разложения озона комплексами меди(II) с основаниями Шиффа, иммобилизованными на аэросиле [16–19]. Особенность аэросила, как носителя, состоит в том, что он имеет развитую только внешнюю поверхность, что позволяет при определенной линейной скорости озono-воздушного потока исключить не только внешнедиффузионное, но и внутридиффузионное торможение реакции, а, следовательно, скорость реакции будет определяться скоростью химического взаимодействия.

Комплексы $\text{Cu}(\text{L})_2/\overline{\text{Si}}$ получены адсорбцией меди(II) из абсолютного ацетонического раствора безводной соли иммобилизованными по схемам 1 и 2 основаниями Шиффа.



для L1 = R1 – OH; R2, R3, R4, R5, R6 – H;
 L2 = R1 – OH; R2, R3, R4, R6 – H; R5 – Br;
 L4 = R1 – OH; R2 – OCH3; R3, R4, R5, R6 – H;
 L5 = R1 – OH; R2, R4 – H; R3, R5 – Cl, R6 – CH3;
 L6 = R1, R4, R5, R6 – H; R2 – OCH3; R3 – OH.

Схема 1



для L3

Схема 2

В качестве оснований Шиффа использовали салицилальдиминопропил (L1), 5-бромсалицилальдиминопропил (L2), 2-гидроксинафталальдиминопропил (L3), 2-гидрокси-3-метоксибензальдиминопропил (L4), 2-гидрокси-3,5-дихлорацетониминопропил (L5) и 4-гидрокси-3-метоксибензальдиминопропил (L6). Лиганды L1-L5 образуют с $\text{Cu}(\text{II})$ хелатные комплексы по схеме 3, когда формируется N_2O_2 -координационный узел.

По сравнению с плоскоквадратной структурой для индивидуальных кристаллических комплексов с основаниями Шиффа, иммобилизованные на поверхности аэросила комплексы испытывают тетраэдрическое искажение, что может быть одной из причин повышения их реакционной способности.

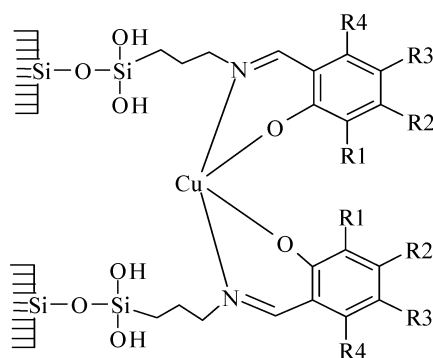


Схема 3

Азометин – 4-гидрокси-3-метоксибензальдиминопропил (L6), в отличие от 2-гидрокси-3-метоксибензальдиминопропила (L4), по стерическим соображениям не может образовывать хелатные циклы и координация с ионами металлов осуществляется только по азометиновой группе (схема 4).

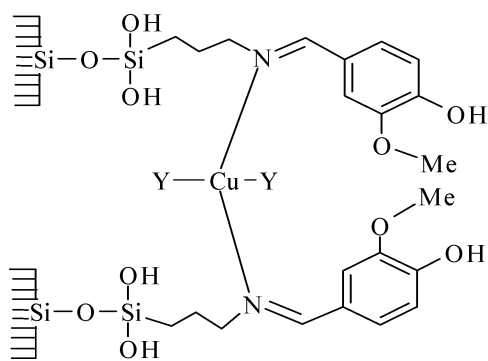


Схема 4

Синтез и подробные спектроскопические исследования комплексов $\text{Cu}(\text{L})_2/\bar{\text{Si}}$ выполнены профессором Голубом А. А. (Киевский национальный университет имени Тараса Шевченка) и опубликованы в наших совместных работах [16–19, 41]. Здесь представлены лишь кинетические закономерности разложения озона, демонстрирующие влияние лигандов на активность комплексов.

Закрепленные на аэросиле комплексы меди(II) с основаниями Шиффа $\text{Cu}(\text{L})_2/\bar{\text{Si}}$ ($\text{L} = \text{L1}–\text{L6}$) тестированы в реакции разложения озона при 20°C , относительной влажности ОВС 63% и линейной скорости ОВС $u = 6,2$ см/с; масса образца 0,2 г. На рис. 5 в координатах $W - \tau$ представлены кинетические кривые разложения озона комплексами $\text{Cu}(\text{L})_2/\bar{\text{Si}}$. Для всех комплексов меди(II) по мере пропускания ОВС скорость реакции понижается. При этом условно можно выделить две группы комплексов, для которых можно указать общие различия в кинетике разложения озона: комплексы с лигандами L3, L4 и L6 и комплексы с лигандами L1, L2 и L5. Для первой группы наблюдаются незначительные отличия в скорости и продолжительности реакции, кроме L3 (время реакции 300 мин).

Для второй группы комплексов характерно более резкое понижение скорости реакции во времени, а для $\text{Cu}(\text{L5})_2/\bar{\text{Si}}$ наблюдается понижение W_n (на первой минуте после пропускания ОВС $C_{\text{O}_3}^k = 65$ мг/м³). Детально изучена кинетика разложения озона указанными комплексами при варьировании начальной концентрации озона от $2,1 \cdot 10^{-6}$ до $10,5 \cdot 10^{-6}$ моль/л ($100–500$ мг/м³) и содержания меди(II) в комплексе. Установлены следующие кинетические закономерности. С увеличением $C_{\text{O}_3}^H$ для всех комплексов константа скорости k_1 не изменяется, что подтверждает первый порядок реакции по озону на начальном этапе реакции (не более 5–10 минут), который не сохраняется на время полупревращения озона; для каждого случая значения констант k_1 и $k_{1/2}$ не совпадают, а последние не являются постоянными. Это одно из доказательств протекания реакции разложения озона по радикально-цепному механизму. Количество разложившегося озона ($Q_{\text{оп}}$) и соотношение $Q_{\text{оп}}/Q_{\text{Cu(II)}}$ увеличиваются с возрастанием $C_{\text{O}_3}^H$ ($Q_{\text{Cu(II)}}$ –

теоретически рассчитанное количество озона, вступившее в реакцию, согласно стехиометрии (3)). С увеличением содержания Cu(II) в комплексах константа k_1 мало изменяется, а в некоторых случаях она уменьшается, что свидетельствует о торможении радикально-цепного разложения озона, очевидно, за счет расходования OH -радикалов (переносчиков цепи) на окисление меди(II) ($\varphi_{\text{OH}/\text{H}_2\text{O}_2} = 2,8 \text{ В}$ [8]). Для всех комплексов характерна необратимая потеря активности по мере взаимодействия с озоном, что обусловлено как накоплением воды в образцах, так и окислительной деструкцией координированных лигандов.

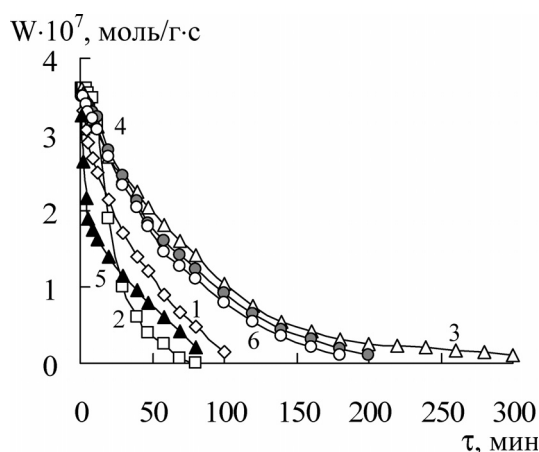


Рис. 5. Изменение скорости реакции во времени при разложении озона комплексами $\text{Cu(L)}_2/\overline{\text{Si}}$: 1 — Cu(L1)_2 ($C_{\text{Cu(II)}} = 1,5 \cdot 10^{-4}$ моль/г); 2 — Cu(L2)_2 ($C_{\text{Cu(II)}} = 1,8 \cdot 10^{-4}$ моль/г); 3 — Cu(L3)_2 ($C_{\text{Cu(II)}} = 1,25 \cdot 10^{-4}$ моль/г); 4 — Cu(L4)_2 ($C_{\text{Cu(II)}} = 1,67 \cdot 10^{-4}$ моль/г); 5 — Cu(L5)_2 ($C_{\text{Cu(II)}} = 2,0 \cdot 10^{-4}$ моль/г); 6 — Cu(L6)_2 ($C_{\text{Cu(II)}} = 1,68 \cdot 10^{-4}$ моль/г) ($C = 4,2 \cdot 10^{-6}$ моль/л)

В табл. 5 представлены сравнительные данные, которые демонстрируют влияние природы лигандов на активность комплексов меди(II) при разложении озона. Установлено, что в ряду изоструктурных псевдотетраэдрических бислигандных комплексов меди(II) их активность убывает в ряду $\text{Cu(L3)}_2 > \text{Cu(L4)}_2 > \text{Cu(L1)}_2 > \text{Cu(L2)}_2 \gg \text{Cu(L5)}_2$. Комплексы меди(II), отличающиеся геометрией координационного узла, близки по своей активности, т. е. $\text{Cu(L4)}_2 \approx \text{Cu(L6)}_2$.

Таблица 5

Сравнительные данные по активности иммобилизованных на аэросиле оснований Шиффа и их комплексов с Cu(II) в реакции разложения озона

Лиганд Комплекс	$C_A \cdot 10^4$, моль/г	$Q_A \cdot 10^5$, моль	$k_1 \cdot 10^3$, с ⁻¹	$k_2 = k_1/Q_A$, моль ⁻¹ · с ⁻¹
$\text{L}/\overline{\text{Si}}; C_A = C_L$				
L1	7,00	14,00	3,8	27,1
L2	7,00	14,00	2,8	20,0
L3	7,00	14,00	3,2	22,9
L4	7,20	14,40	6,2	43,1
L5	5,00	7,50	1,3	17,3
L6	7,00	14,00	5,6	40,0

Окончание таблицы 5

Лиганд Комплекс	$C_A \cdot 10^4$, моль/г	$Q_A \cdot 10^5$, моль	$k_1 \cdot 10^3$, с ⁻¹	$k_2 = k_1/Q_A$, моль ⁻¹ ·с ⁻¹
$Cu(L)_2/\overline{Si}$; $C_A = C_{Cu(II)}$				
$Cu(L1)_2/\overline{Si}$	1,50	3,00	3,0	100,0
$Cu(L2)_2/\overline{Si}$	1,80	3,60	3,3	91,7
$Cu(L3)_2/\overline{Si}$	1,25	2,50	5,9	236,0
$Cu(L4)_2/\overline{Si}$	1,67	3,34	3,9	116,7
$Cu(L5)_2/\overline{Si}$	2,00	3,00	1,1	36,7
$Cu(L6)_2/\overline{Si}$	1,68	3,36	4,0	119,0

Общеизвестно, что природа заместителя в альдегидной и иминной компоненте основания Шиффа существенно влияет на каталитическую активность комплексов (Z-salen)M (M = Mn, Co, Cr, Cu; Z – электронодонорные и электроноакцепторные заместители) в реакциях окисления органических соединений [23, 25]. При этом на примере данных [23] можно показать обратимость рядов активности в редокс-реакциях в зависимости от изменения природы заместителя либо в окислителе, либо в восстановителе. Корреляционное уравнение (4) демонстрирует такую обратимость (смена знаков) в зависимости от того, подвергается комплекс окислению, либо восстановлению. Нами впервые применено уравнение Гаммета [42] для анализа влияния электронных эффектов заместителей на активность иммобилизованных лигандов и комплексов меди(II) в реакции разложения озона.

$$\lg \frac{k_x}{k_0} = \rho\sigma, \quad (14)$$

где k_x/k_0 – отношение констант скорости; ρ – коэффициент уравнения, являющийся критерием влияния заместителя на константу скорости; σ – константа, характеризующая электронный эффект заместителя.

Установлено, что в ряду монозамещенных лигандов отношение констант k_x/k_n убывает и наблюдается линейная зависимость с высоким коэффициентом корреляции в координатах уравнения Гаммета (табл. 6). Коэффициент ρ имеет отрицательное значение, что говорит об убывании реакционной способности свободных лигандов в такой последовательности 3-ОСН₃ > Н > 5-Br > > 3,5-Cl.

В случае комплексов Cu(II) отмечена общая тенденция уменьшения активности комплексов в ряду заместителей 3-ОСН₃ > Н ≈ 5-Br > 3,5-Cl (табл. 6). Замена водорода на бром существенно не повлияла на активность комплекса меди(II), что часто наблюдается, например для комплексов (Z-salen)Co(II) и связывают такой эффект с возможным изменением механизма реакции [43]. Следует отметить, что даже в случае свободных лигандов коэффициент $\rho = -0,70$, что свидетельствует о сравнительно низкой чувствительности реакции разложения озона к электронным эффектам заместителей в лиганде. Усиление электроноакцепторного эффекта за счет замещения атомов водорода бензольного кольца атомами хлора в 3,5-положениях подтверждает общую тенденцию снижения

активности комплексов $\text{Cu}(\text{L})_2/\overline{\text{Si}}$ с уменьшением электронной плотности на центральном атоме. Из данных табл. 6 видно, что линейность графика характеризуется сравнительно низким значением R^2 , коэффициент ρ несколько ниже, чем для свободных лигандов, т.е. при их координации чувствительность реакции понижается. Полученные данные коррелируют с результатами авторов [21], которые установили уменьшение электронной плотности на центральном атоме в комплексах $(\text{Z-salen})\text{Cu}(\text{II})$ в ряду заместителей $\text{MeO} > \text{H} > \text{Cl}$; при $\text{Z} = \text{Cl}$ заряд меди приближается к +3, что повышает способность комплекса к взаимодействию с σ -донорными реагентами, например пиридином [21] и, как показано нами, снижает реакционную способность с π -акцепторной молекулой озона.

Таблица 6

Влияние заместителей на реакционную способность иммобилизованных оснований Шиффа $\text{L}/\overline{\text{Si}}$ и их комплексов $\text{Cu}(\text{L})_2/\overline{\text{Si}}$ в реакции разложения озона

Лиганд	Замес- титель	σ	$k_1 \cdot 10^3$, с^{-1}	$\lg \frac{k_x}{k_H}$	ρ	R^2	Графическая зависимость
$\text{L}/\overline{\text{Si}}$							
L4	3-OCH ₃	-0,268	6,2	0,21	-0,70	0,99	
L1	H	0	3,8	0			
L2	5-Br	+0,230	2,8	-0,13			
L5	3,5-Cl	+0,681	1,3	-0,46			
$\text{Cu}(\text{L})_2/\overline{\text{Si}}$							
L4	3-OCH ₃	-0,268	3,9	0,11	-0,55	0,83	
L1	H	0	3,0	0			
L2	5-Br	+0,230	3,3	0,04			
L5	3,5-Cl	+0,681	1,1	-0,43			

6. Заключение

На основании совокупности полученных данных, а также результатов анализа механизмов разложения озона металлокомплексами [7] можно утверждать, что независимо от состава и строения комплексов $\text{CuCl}_2/\text{SiO}_2$, $\text{CuCl}_2 \cdot \text{ГМТА} \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ и $\text{M}(\text{L})_2/\overline{\text{Si}}$ молекула озона активируется центральным атомом.

В случае лабильных комплексов, $\text{CuCl}_2/\text{SiO}_2$ и $\text{CuCl}_2 \cdot \text{ГМТА} \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ разложение озона происходит по внутрисферному механизму с участием Cl^- -иона или молекул H_2O в качестве мостикового лиганда. Координированные основания Шиффа влияют на состояние Cu(II), изменяя редокс-свойства комплексов в результате перераспределения электронной плотности на центральном атоме, но не участвуют в переносе электрона между Cu(II) и молекулой озона. Образовавшиеся в ходе разложения озона ОН-радикалы (подтверждены тестированием с помощью изопропилового спирта и кинетическим методом — $k_1 \neq k_{1/2}$) являются более сильными окислителями, чем молекула озона, и легко разрушают органическую часть комплекса, что приводит к необратимой потере их активности. Тем не менее, стехиометрические коэффициенты возрастают для комплексов, по сравнению со свободными иммобилизованными лигандами, что обусловлено проявлением каталитического эффекта ионов Cu(II) в составе комплекса, многократно участвующих в разложении озона.

В заключение следует обратить внимание на следующий аспект. Полученные нами закономерности по разложению озона указывают на то, что комплексы $\text{CuCl}_2 \cdot \text{ГМТА} \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ и $\text{Cu}(\text{L})_2/\text{Si}$ являются эффективными антиозонантами (антиоксидантами) и могут найти фармацевтическое применение для предотвращения или лечения болезней, вызываемых сильными окислителями, в том числе и свободными радикалами.

Литература

1. Punniyamurthy T., Rout L. Recent advances in copper-catalyzed oxidation of organic compounds // *Coord. Chem. Rev.* — 2008. — Vol. 252, N 1. — P. 134–154.
2. Сокольский Д. В., Дорфман Я. А. Катализ лигандами окислительно-восстановительных реакций в водных растворах. — Алма-Ата: Наука КазССР, 1972. — 336 с.
3. Сокольский Д. В., Дорфман Я. А., Ракитская Т. Л. Протонно-апротонный катализ (в растворах). — Алма-Ата: Наука КазССР, 1975. — 245 с.
4. Ракитская Т. Л., Эннан А. А. Физико-химические основы очистки газов от фосфина и фосфора. — М.: ЦИНТИХимнефтемаш, 1992. — 95 с.
5. Ракитская Т. Л., Эннан А. А. Экологический катализ: теория и практика // *Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія.* — 2003. — Т. 8, вип. 3–4. — С. 26–40.
6. Ракитская Т. Л., Эннан А. А., Волкова В. Я. Низкотемпературная каталитическая очистка воздуха от монооксида углерода. — Одесса: Экология, 2005. — 191 с.
7. Каталитическое разложение озона металлокомплексными соединениями / Т. Л. Ракитская, А. А. Эннан, Л. А. Раскола, А. Ю. Бандурко // *Изв. высш. учеб. завед. Химия и хим. технология.* — 1999. — Т. 42, вып. 4. — С. 3–18.
8. Bord A. J., Parsons R., Jordan J. Standard potentials in aqueous solutions. — N.-Y.: Marcel Dekker, 1985. — 205 p.
9. Басоло Ф., Пирсон Р. Механизмы неорганических реакций: Пер. с англ. — М.: Мир, 1971. — 592 с.
10. Окисление хлорида водорода озоном в водном растворе / О. Ю. Нещетаев, А. Б. Соломонов, В. И. Скудаев, Я. П. Стафейчук // *Журн. прикл. химии.* — 1991. — Т. 33, № 10. — С. 2169–2171.
11. Features of transition metal sorption on silica gel and activity of catalysts formed thereby in ozone decomposition reaction / T. L. Rakitskaya, I. V. Granatyuk, G. G. A. Balavoine, Yu. V. Geletii, A. A. Golub, L. A. Raskola // "Silica-98": *Int. Conf. Silica Sci. Technol.: Book Ext. Abstr.* — Mulhouse, 1998. — P. 653–656.
12. Гетерогенизированный Cu(II)- SiO_2 -катализатор разложения озона / Т. Л. Ракитская, Л. А. Раскола, В. Я. Паина, А. Ю. Бандурко // *Изв. высш. учеб. завед. Химия и хим. технология.* — 1999. — Т. 42, вып. 1. — С. 46–49.
13. Supported copper(II) complexes as catalysts of low-temperature air cleaning from ozone / T. L. Rakitskaya, A. A. Ennan, A. Yu. Bandurko, L. A. Raskola // *4th Eur. Congr. Catalysis: Book Abstr.* — Rimini, 1999. — P. 679.

14. Effect of ligand nature on catalytic behavior of silica-supported copper(II) in its reaction with ozone / T. L. Rakitskaya, A. Yu. Badurko, V. Ya. Paina, L. A. Raskola, A. S. Podmasko // 4th World Congress on Oxidation Catalysts. Berlin, Germany, September 16–21, 2001. – P. 375–379.
15. Раскола Л. А. Реакции разложения озона закрепленными на пористых носителях комплексами Co(II), Cu(II) и Mn(II): Дис... канд. хим. наук: 02.00.01. – Одесса, 2005. – 221 с.
16. *Aerosil-anchored cooper(II)-Schiff base complexes: structure and catalytic activity* / T. L. Rakitskaya, A. S. Podmazko, A. A. Golub, A. Yu. Bandurko, V. Ya. Paina, V. A. Kudrenko, L. L. Ped', E. O. Radchenko // "Silica 2001": 2nd Int. Conf. Silica Sci. Technol.: Book Abstr. – Mulhouse, 2001. – P. 240.
17. Комплекси купруму(II) з іммобілізованими на аеросилі основами Шифа в реакції розкладу озону / Т. Л. Ракитська, А. С. Підмазко, О. А. Голуб, О. Ю. Бандурко, Л. Л. Педь, В. А. Кудренко, Є. О. Радченко // Укр. хим. журн. – 2004. – Т. 70, № 1–2. – С. 16–19.
18. Влияние строения адсорбированных на поверхности SiO₂ комплексов меди(II) на их каталитическую активность в реакции разложения озона / Т. Л. Ракитская, А. С. Труба, Л. А. Раскола, А. Ю. Бандурко, А. А. Голуб // Теорет. эксперим. химия. – 2006. – Т. 42, № 1. – С. 55–60.
19. Комплексы 3d-металлов с иммобилизованными на аэросиле 2-гидрокси-3-метоксибензальминпропилом и 4-гидрокси-3-метоксибензальминпропилом при разложении озона / Т. Л. Ракитская, А. Ю. Бандурко, А. С. Труба, Л. А. Раскола, А. А. Голуб // Журн. общ. химии. – 2006. – Т. 76, вып. 8. – С. 1320–1325.
20. Dutta S., Basu P., Chakravorty A. Mononuclear manganese(IV) in tridentate ONO coordination. Synthesis, structure, and redox regulation via oxygen donor variation // Inorg. Chem. – 1991. – Vol. 30, N 21. – P. 4031–4037.
21. Bhadbhade M. M., Srinivas D. Effects on molecular association, chelate conformation, and reactivity toward substitution in Cu(5-X-salen) complexes, salen²⁻ = N,N'-ethylenebis(salicylideneamino), X = H, CH₃O, and Cl: synthesis, X-ray structures, and EPR investigations // Inorg. Chem. – 1993. – Vol. 32, N 26. – P. 6122–6130.
22. Preparation and electrochemical studies of tetradentate manganese(III) Schiff base complexes / R. K. Bogges, W. Heghes, W. M. Coleman, L. T. Taylor // Inorg. Chem. Acta. – 1980. – Vol. 38, N 2. – P. 183–189.
23. Electronic and steric effects on the oxygenation of organic sulfides and sulfoxides with oxo(salen)chromium(V) complexes / N. S. Venkataramanan, S. Prem Singh, S. Rajagopal, K. Pitchumani // J. Org. Chem. – 2003. – Vol. 68, N 19. – P. 7460–7470.
24. Chellamani A., Kulanthaipandi S., Rajagopal S. Oxidation of aryl methyl sulfoxides by oxo(salen)manganese(V) complexes and the reactivity-selectivity principle // J. Org. Chem. – 1999. – Vol. 64, N 7. – P. 2232–2239.
25. The Mechanistic basis for electronic effects on enantioselectivity in the (salen)Mn(III)-catalyzed epoxidation reaction / M. Palucki, N. S. Finney, P. J. Pospisil, M. L. Geyer, T. Ishida, E. N. Jacobsen // J. Am. Chem. Soc. – 1998. – Vol. 120, N 5. – P. 948–954.
26. Structure and electrochemical behavior of bis[N-(4-methylphenyl)salicylaldimine]copper(II) N,N'-dimethylformamide solvate / L. T. Yildirim, K. C. Em-regul, R. Kurtaran, O. Atakol // Cryst. Res. Technol. – 2002. – Vol. 37, N 12. – P. 1344–1351.
27. Bilgic S., Caliskan N. An investigation of some Schiff bases as corrosion inhibitors for austenitic chromium-nickel steel in H₂SO₄ // J. Appl. Electrochem. – 2001. – Vol. 31, N 1. – P. 79–83.
28. Samide M. J., Peters D. G. Electrochemical reduction of copper(II) salen at carbon cathodes in dimethylformamide // J. Electroanal. Chem. – 1998. – Vol. 443, N 2. – P. 95–102.
29. Кукушкин Ю. Н. Химия координационных соединений. – М.: Высшая школа, 1985. – 445 с.
30. Dailey G. C., Horwitz C. P., Lisek C. A. Synthesis, spectroscopic characterization, and electrochemical properties of [(5-Cl-salen)Mn^{IV}(μ-O)]₂ (5-Cl-salen = 1,2-bis(5-chlorosalicylideneamino)ethane) // Inorg. Chem. – 1992. – Vol. 31, N 25. – P. 5325–5330.
31. Рагулин Г. К., Александрова Н. Е., Добычин Д. П. Термодинамика образования роданидных, хлоридных и бромидных комплексов меди(II) на поверхности пористого стекла и в растворах метилового спирта // Журн. неорг. химии. – 1976. – Т. 21, вып. 10. – С. 2724–2727.
32. Ракитская Т. Л., Абрамова Н. Н., Редько Т. Д. Влияние природы оксидного носителя на состав и каталитическую активность хлоридных комплексов Cu(II) в реакции окисления фосфина кислотом // Кинетика и катализ. – 1989. – Т. 30, вып. 5. – С. 1084–1088.
33. Иманакунов Б. И., Лукина Л. И. Взаимодействие гексаметилентетрамина с неорганическими солями и свойства твердых фаз. – Фрунзе: Илим, 1984. – 103 с.

34. Мельниченко Л. М., Гюннер Э. А. Исследование взаимодействия хлорной меди с уротропином в водных и метанольных растворах // Ж. неорг. химии. — 1966. — Т. 11, вып. 3. — С. 529–530.
35. Мельниченко Л. М., Гюннер Э. А. Комплексообразование в системах $\text{CuBr}_2 - \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 - \text{CH}_3\text{OH}$ и $\text{CuCl} - \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$ // Ж. неорг. химии. — 1968. — Т. 13, вып. 1. — С. 170–172.
36. Brolo A. G., Temperini M. L. A., Agostinho S. M. L. Copper dissolution in bromide medium in the absence and presence of hexamethylenetetramine (HMTA) // Electrochim. Acta. — 1998. — Vol. 44, N 4. — P. 559–571.
37. Salem I. A. The catalytic effect of some transition metal hexamethylenetetramine complexes in hydrogen peroxide decomposition // J. Mol. Catal. — 1994. — Vol. 87, N 1. — P. 25–32.
38. Salem I. A., El-Maazawi M., Zaki A. B. Kinetics and mechanisms of decomposition reaction of hydrogen peroxide in presence of metal complexes // Int. J. Chem. Kinet. — 2000. — Vol. 32. — P. 643–666.
39. Каталіз обриву ланцюгів окиснення диметилсульфоксиду комплексами металів на основі гексаметилентетраміну / В. В. Суховєєв, Г. О. Ковтун, С. О. Приплавко, Г. Ф. Пустарнакова, Г. Г. Сенченко // Укр. хим. журн. — 2001. — Т. 67, № 8. — С. 97–99.
40. 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.
41. Schiff bases containing metal complexes anchored on aerosil as catalysts of low-temperature ozone decomposition / T. L. Rakitskaya, A. A. Golub, A. A. Ennan, L. A. Raskola, V. Ya. Paina, A. Yu. Bandurko, L. L. Ped' // Stud. Surf. Sci. Catal. — Amsterdam: Elsevier, 2000. — Vol. 130D. — P. 3879–3884.
42. Гаммет Л. Основы физической органической химии. — М.: Мир, 1972. — 534 с.
43. Corden B. B., Drago R. S., Perito R. P. Steric and electronic effects of ligand variation on cobalt dioxigen catalysts // J. Am. Chem. Soc. — 1985. — Vol. 107, N 10. — P. 2903–2907.

Т. Л. Ракитська, А. С. Труба, Л. А. Раскола, А. А. Еннан

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова,
кафедра неорганічної хімії та хімічної екології,
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082, Україна

Фізико-хімічний інститут захисту навколишнього середовища
і людини МОН і НАН України,
вул. Преображенська, 3, Одеса, 65082, Україна

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНІ КАТАЛІЗАТОРИ РОЗКЛАДУ ОЗОНУ НА ОСНОВІ Cu(II)

Резюме

Представлено отримані за останні роки результати по розкладу озону комплексами міді(II) загальної формули $\text{CuL}_4/\text{SiO}_2$, де $\text{L} = \text{Cl}^-$, NO_3^- , гексаметилентетрамін і деякі основи Шиффа. Дано фізико-хімічне обґрунтування протікання цієї реакції.

Ключові слова: комплекси міді(II), катализатор, озон, розклад

T. L. Rakitskaya¹, A. S. Truba^{1,2}, L. A. Raskola¹, A. A. Ennan²

¹Odessa I. I. Mechnikov National University,
Department of Inorganic Chemistry and Chemical Ecology,
Dvoryanskaya St., 2, Odessa, 65082, Ukraine

²Physicochemical Institute of Environment and Human Protection of Ministry
of Education and Science and Academy of Sciences of Ukraine,
Preobrazhenskaya St., 3, Odessa, 65082, Ukraine

LOW-TEMPERATURE Cu(II)-CONTAINING CATALYSTS FOR OZONE DECOMPOSITION

Summary

The results on ozone decomposition by copper(II) complexes which general formula is $\text{CuL}_2/\text{SiO}_2$, where $\text{L} = \text{Cl}^- \text{NO}_3^-$, hexamethylenetetramine and some Schiff bases, are presented. The physicochemical substantiation of the process is given.

Keywords: copper(II) complexes, catalyst, ozone, decomposition.

УДК 547.1: 547.678.2

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

Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова,
кафедра органической химии,
ул. Дворянская, 2, 65082, Одесса, Украина,
e-mail: vera.veduta@mail.ru

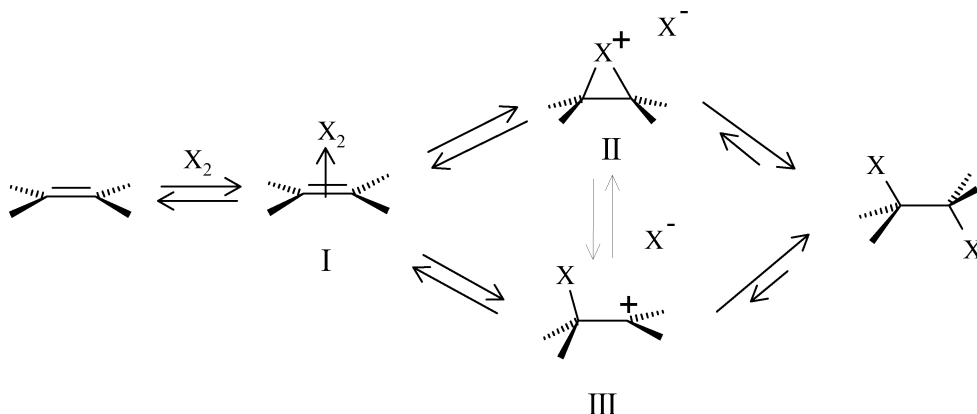
СОВРЕМЕННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ПРИСОЕДИНЕНИИ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ГАЛОГЕНОВ К ДВОЙНОЙ УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНОЙ СВЯЗИ

Рассмотрены существующие подходы к интерпретации механизма реакции присоединения молекулярных галогенов к двойной углерод-углеродной связи. Показана актуальность дополнительных исследований стереохимии присоединения с целью выработки более общей модели механизма электрофильного галогенирования.

Ключевые слова: электрофильное присоединение, стереохимия, алкены, галогены, аценафтилен.

Реакция присоединения молекулярных галогенов к алкенам является одной из наиболее общих и часто применяемых в органическом синтезе [1]. Механизм этого процесса был предметом многочисленных исследований, результаты которых обобщены в обзорах [2–6]. Однако, появляющиеся в литературе новые факты не всегда укладываются в рамки существующих представлений. Целью настоящей работы есть анализ существующих в настоящее время подходов к интерпретации механизма электрофильного галогенирования алкенов.

подавляющее большинство известных экспериментальных данных укладывается в рамки дискретного электрофильного механизма.



На первой стадии из исходных веществ образуется π -комплекс I, превращающийся затем в тесную ионную пару (II- X^- , III- X^-), которая в средах с высокой сольватирующей способностью может превращаться в сольватно-разделенную. Затем в результате т. н. «схлопывания» ионной пары образуется продукт присоединения. Лимитирующей стадией всего процесса является ионизация

π -комплекса **I** с образованием ионных пар. Скорость образования конечных продуктов зависит от скорости превращения интермедиатов **II**, **III** и их абсолютных концентраций. Структура последних определяет направление присоединения и стереохимию конечных продуктов [2–5].

Стадийность этой реакции и катионный характер интермедиатов известны много лет и были многократно подтверждены экспериментально. Например, при проведении галогенирования в протонных растворителях либо в присутствии других нуклеофилов наряду с диалогенидами происходит образование смешанных аддуктов. Так, при хлорировании 1-фенилпропена в уксусной кислоте или метаноле образуется около 30% ацетоксихлоридов и 80% метоксихлоридов соответственно [6], причем выход смешанных продуктов присоединения увеличивается с уменьшением реакционной способности непредельного соединения и, в общем случае, с увеличением полярности и нуклеофильности растворителя [7].

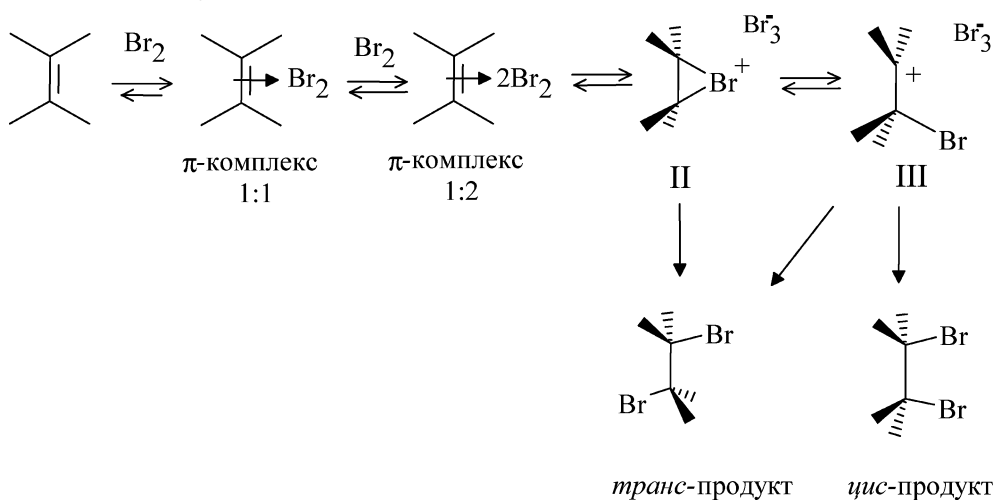
Убедительным свидетельством в пользу полярного электрофильного механизма служит значительное увеличение скорости присоединения к различным алкенам (до 10^{10} раз) при переходе от неполярных растворителей к полярным [1–3, 8, 9]. Характер влияния заместителей, определяющих электронную плотность двойной связи, а именно отрицательное значение константы реакции ρ в соотношениях линейности свободных энергий [10], также свидетельствует о карбокатионном механизме. Дополнительное подтверждение течения реакции через катионный интермедиат (**II** или **III**) было получено при изучении зависимости константы реакции ρ от природы растворителя. С уменьшением способности последнего сольватировать карбокатионы возрастают требования к полярному влиянию заместителя и величина ρ увеличивается. Так, при переходе от метанола к уксусной кислоте константа реакции бромирования стирола увеличивается с $\rho_{\text{MeOH}} = -4.4$ до $\rho_{\text{AcOH}} = -5.6$, причем изменения механизма не происходит, так как для всех замещенных соблюдается соотношение $\lg k_{\text{MeOH}} = 0,77 \lg k_{\text{AcOH}} + 2,06$ ($r = 0,999$) [11].

В конце XX в. присоединение галогенов к ненасыщенным системам интенсивно изучалось, а общепринятая модель механизма претерпела изменения. Так, было показано, что в качестве промежуточных соединений в предравновесной стадии наряду с π -комплексами алкен-галоген состава 1:1 типа **I** образуются еще и комплексы состава 1:2 [5, 9]. Проанализируем известные данные о строении этих комплексов.

1. Строение π -комплексов алкен-галоген

Образование в быстрой предравновесной стадии комплекса с переносом заряда алкен- Br_2 **I** было впервые обнаружено спектроскопически в 1967 г. при бромировании циклогексена [12]. В 1985 г. было еще раз подтверждено образование π -комплекса состава 1:1 в качестве интермедиата присоединения брома к циклогексену [13] и адамантилиденадамантану [14] и высказано предположение о возможном существовании другого комплекса алкен-бром состава 1:2. Там же показано, что последний должен находиться на координате реакции между комплексом 1:1 и ионной парой “бромоний–трибромид” как дополнительный интермедиат реакции бромирования [13]. Поскольку образование таких комплексов – экзотермический процесс, некоторые реакции электрофильного присоединения характеризуются кажущимися отрицательными энтальпиями

активации [7, 9, 15]. Электрофильное присоединение, протекающее через циклические активированные комплексы, требует определенной ориентации реагентов в скоростьопределяющей стадии. Закономерно, что многие такие реакции характеризуются большими отрицательными значениями $\Delta S^\ddagger$ [7, 9, 15].



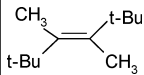
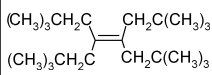
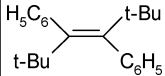
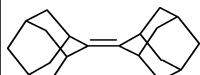
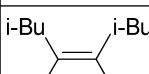
Комплексы алкен-бром состава 1 : 1 являются первыми и обычно короткоживущими интермедиатами электрофильного бромирования. Свойства этих комплексов исследовались для алкенов, в которых дальнейшая реакция (образование бромониевого иона и атака с тыла противоионом) затруднена. Так, реакция таких разветвленных алкенов как тетранеопентилэтилен [16] и (E)-2,2,5,5-тетраметил-3,4-дифенилгекс-3-ен [17] с бромом завершается на стадии образования π -комплекса. По некоторым данным [18], известный трибромид адамантилиден-адамантанбромониевого иона, впервые выделенный и охарактеризованный рентгеноструктурно в 1985 году [19], также представляет собой π -комплекс адамантилиденадамантан-бром состава 1 : 2.

Опубликованные спектральные и термодинамические параметры π -комплексов алкен-бром состава 1:1 представлены в табл. 1.1. Эти комплексы часто называют комплексами с переносом заряда. Действительно, природа связи в такой частице состоит во взаимодействии НСМО галогена (акцептора) с ВЗМО алкена (донора). Вследствие этого в УФ спектрах молекулярных ассоциатов наблюдается возникновение полосы переноса заряда в области 240–320 нм [7]. Установлено, что прочность комплексов алкен-галоген снижается с уменьшением поляризуемости акцепторов в ряду $I_2 > Br_2 > Cl_2$ и при одном и том же акцепторе растет с понижением потенциалов ионизации донорных соединений [7]. В зависимости от природы галогена и алкена и от стехиометрического состава комплексы имеют разные максимумы поглощения (табл. 1).

Так, комплекс тетранеопентилэтилен-бром (1 : 1) имеет максимум при $\lambda_{\text{max}} = 270$ нм, в то время как для комплекса состава 1 : 2 $\lambda_{\text{max}} = 310$ нм [16]. По сравнению с первым комплексом комплекс 1 : 2 имеет энтальпию образования из предыдущего комплекса $\Delta H_{1:2} = -1,6$ ккал/моль. Малый вклад энтропийного фактора $\Delta S_{1:2} = -6,1$ кал/(моль·К) по сравнению с $\Delta S_{1:1} = -11,1$ кал/(моль·К) может быть отнесен к относительно большей степени конформационной свободы второй молекулы брома. Промежуточное положение комплексов состава 1 : 2 на

координате реакции между комплексом 1 : 1 и интермедиатом хорошо согласуется с наблюдаемым вторым порядком по $[\text{Br}_2]$ [13, 16].

Таблица 1
Спектральные и термодинамические свойства некоторых комплексов алкен-бром (1:1)

Алкен	Растворитель	$\lambda_{\text{max}}, \text{нм}$	$\varepsilon_{\text{max}} \cdot 10^{-3}, \text{М}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	Термодинамические параметры		$k_{\text{обр.}}, \text{л/моль (25}^\circ\text{C)}$	Литература
				$\Delta H, \text{ккал/моль}$	$\Delta S, \text{кал/(моль} \cdot \text{K)}$		
$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	—	—	—	—3,3	—	0,145	[7]
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	—	—	—	—2,8	—	0,33	[7]
	гексан 1,2-ДХЭ	290 287	15,4 5,52	—4,0 —4,6	—15,7 —17	0,36 0,47	[12] [13]
	то же	—	—	—5,7	—10,3	84	[20]
	“	270	—	—3,5	—11,1	2,2	[16]
	“	280	5,6	—3,25	—10,6	1,2	[17]
	“	272	~18	—	—	289	[14]
	“ AcOH	260 275	5,08 5,63	—4,07 —	—9,2 —	9,71 1,72	[21]

Низкотемпературные ИК спектроскопические исследования этих интермедиатов указывают, что молекулярные комплексы этилена и галогенов имеют C_{2v} симметрию, характерную для трехчленных гетероциклов [22]. Выводы, сделанные при изучении низкотемпературных спектров комплексов алкен-галоген, подтверждены с помощью современных неэмпирических методов расчета с базисом $6-31+G^*$ [16, 23]. Исследование поверхностей потенциальной энергии (ППЭ) систем этилен- Br_2 и этилен- 2Br_2 [16] показало, что для каждой из систем существуют два минимума (рис. 1). Наиболее стабильным комплексом состава 1 : 1 оказался известный “Т-тип” **IV** ($\Delta H_{\text{обр.}} = -5$ ккал/моль). Найденный второй минимум **V** является очень неустойчивым комплексом ($\Delta H_{\text{обр.}} = -1 \div -2$ ккал/моль) по сравнению с **IV**, т. к. в последнем происходит большее разделение заряда. Авторы [16] показали, что из 10 возможных комплексов состава 1 : 2 только структуры **VI** и **VII** являются минимумами на ППЭ. В принципе, обе эти структуры могут быть интермедиатами, т.к. энергетическое различие между ними очень мало: структура **VI** всего на 0,37 ккал/моль устойчивее **VII**.

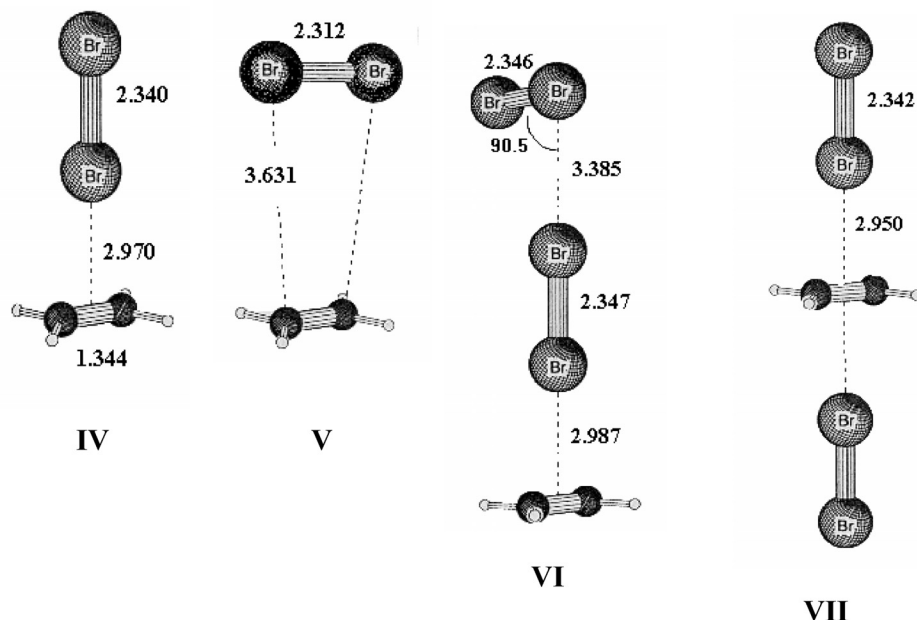


Рис. 1. Структуры π -комплексов этилен-бром состава 1 : 1 (IV, V) и 1 : 2 (VI, VII), оптимизированные методом MP2/6-31+G* [16]. Длины связей даны в Å, углы — в градусах

В этой же работе сделана попытка расчета π -комплекса тетранеопентилэтилен-бром состава 1:2 полуэмпирическим методом PM3. Стерические затруднения в этом комплексе (рис. 2) снижают энтальпию комплексообразования π -системы с первой молекулой брома на 1 ккал/моль и делают структуру типа IV еще более выгодной для комплекса состава 1 : 1 по сравнению с V. Эти же затруднения мешают координации второй молекулы брома с противоположной стороны, что необходимо для образования комплекса 1 : 2 строения VII. Однако, неопентильные заместители вряд ли затрудняют взаимодействие Br-Br в структуре типа VI, так как вторая молекула брома находится на расстоянии ~ 8 Å от углеродных атомов $C=C$ фрагмента (см. рис. 2). Таким образом, для комплекса тетранеопентилэтилен-бром (1 : 2) структура типа VI становится по меньшей мере на 1.4 ккал/моль устойчивее структуры типа VII [18]. Следующим доказательством строения комплекса тетранеопентилэтилен-бром (1 : 2), отвечающего структуре, приведенной на рис. 2, является низкая энтропия его образования. Это может быть объяснено только с помощью большой степени конформационной свободы второй молекулы брома в структуре VI, в противоположность структурам VII и IV, где бром прямо связан с $C=C$ фрагментом. В работе [23] также отмечается структурное подобие комплекса алкен-галоген (1 : 2) и циклического бромониевого интермедиата.

Строение π -комплексов этилен-бром и циклопропен-бром состава 1 : 1 было предметом исследования в работе [24]. Авторам удалось выделить эти комплексы в виде матриц с азотом при низких температурах и зарегистрировать их ИК спектры, параметры которых хорошо коррелировали с рассчитанными. Таким образом, с большой долей вероятности, строение комплекса этилен-бром (1 : 1) как структуры IV можно считать установленным.

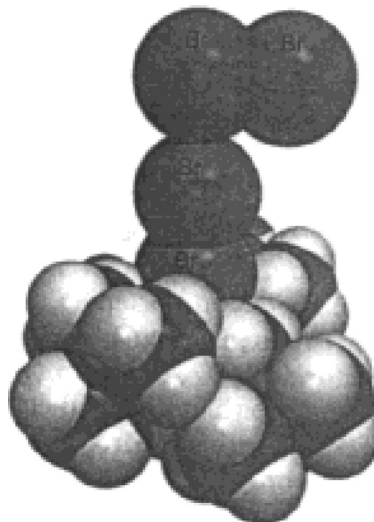


Рис. 2. Структура комплекса тетранеопентилэтилен-Br₂(1 : 2), оптимизированная методом PM3 [16]

Интересно, что в рассчитанном комплексе циклопропен-бром состава 1 : 1 [24] ось молекулы брома уже не перпендикулярна плоскости молекулы алкена, а отклонена на 18° (рис. 3), что по мнению авторов этих расчетов обусловлено стерическим отталкиванием между молекулой брома и атомом водорода метиленовой группы.

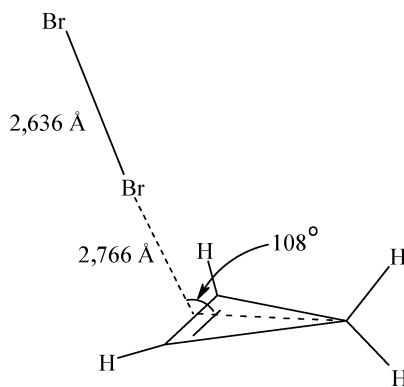


Рис. 3. Строение комплекса циклопропен-бром (1 : 1) (BLYP/6-31G*) [24]

2. Строение катионного интермедиата и стереохимический результат реакции

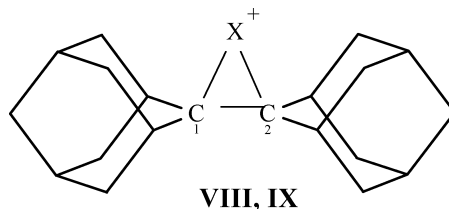
Строение катионного интермедиата электрофильного галогенирования алкенов является одной из существенных деталей механизма реакции. Он участвует и в скоростьопределяющей, и в продуктообразующей стадии. Он же, до известной степени, определяет и стереохимию реакции. Теоретически возможны два

граничных интермедиата электрофильного присоединения: галогенониевый ион **II** и карбениевый ион **III** [1–4].



Представления о циклическом галогенониевом ионе впервые появились в работе [25], в которой Робертс и Кимбелл для объяснения преимущественного образования *транс*-1,2-дибромидов при bromировании 2-бутенов постулировали образование циклического бромониевого иона на первой стадии присоединения. Впоследствии представления о бромониевом ионе успешно использовались для объяснения *анти*-присоединения молекулярных галогенов к алкенам. Так объяснялось не только *анти*-присоединение молекулярного брома к алкенам [1–4, 25], но и дегидроксилирование *эритро*- и *трео*-3-бромбутанолов-2 [26], сохранение конфигурации в реакциях *мезо*- и *d,l*-2,3-дибромбутанов с ацетатом серебра [27], а также *эритро*- и *трео*-3-бромбутанолов-2 с трибромидом фосфора [28].

В работе [29] было показано, что для реакции $RR'C = CR''R''' + Br_2$, где R, R', R'', R''' – алкильные заместители, в MeOH выполняется соотношение: $lgk = -5,22 \cdot \Sigma \sigma^* + 0,9 \cdot \Sigma E_s + 7,381$. Большая отрицательная величина ρ указывает на значительное распределение зарядов в переходном состоянии, а аддитивность вкладов заместителей – на равномерность распределения положительного заряда в нем между двумя атомами углерода и, следовательно, на высокую вероятность участия симметричных структур типа **II** [29]. Позднее для объяснения *анти*-присоединения хлора к бутену-2 [30] ввели представление о циклическом хлорониевом ионе. Выделение в конце 60-х гг. прошлого века бромониевого **VIII** [31] а затем и хлорониевого **IX** [32] ионов стерически затрудненного алкена – адамантилиденадамантана в CCl_4 при низкой температуре и проведение рентгеноструктурного анализа выделенного адамантилиденадамантанбромоний трибромида (**VIII**- Br_3) [19] явилось прямым доказательством существования циклических галогенониевых ионов. Так, для последнего (**VIII**- Br_3) в кристаллической решетке обнаруживается почти симметричное строение ($d_{C^{1-Br}} = 2,116 \text{ \AA}$, $d_{C^{2-Br}} = 2,194 \text{ \AA}$) [19].



X = Br (**VIII**), X = Cl (**IX**)

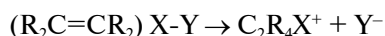
Таким образом, исключительное *анти*-присоединение брома и хлора к алкенам в общем считается следствием образования мостикового галогенониевого интермедиата **II**. Однако, в последнее время стали накапливаться экспериментальные факты о нестереоспецифичности присоединения молекулярных галогенов к алкенам. Примером нестереоспецифичного галогенирования является bromирование 2-фенилбутена-2 [33], 1-фенилциклогексена [34], индена [35], аценафтилена [9], стильбена [36]. Таким образом, сложился ряд алкенов, галогенирование которых происходит нестереоспецифично, с выделением обоих возможных дигалогеноаддуктов. В первую очередь к этой группе принадлежат арилалкены, способные образовывать устойчивые карбениевые ионы бензиль-

ного типа. Действительно, нарушение циклической структуры интермедиата под влиянием заместителей, стабилизирующих карбениевый ион, должно повышать вероятность образования открытого иона, снижая стереоселективность присоединения галогена [1].

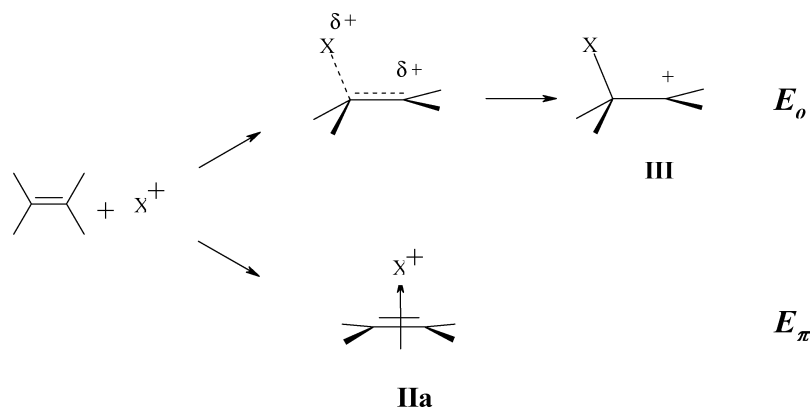
Рассмотрим более подробно факторы, влияющие на механизм и стереохимический результат реакции. Во многом это влияние определяется строением катионного интермедиата, зависящим как от внутренних (природы алкена и галогена), так и от внешних факторов (характер сольватации, степень разделения ионных пар и т.д.). Согласно Дьюару и Догерти [37], относительная устойчивость циклического и открытого ионов **II** и **III** должна существенно зависеть от природы атома галогена.

2.1. Влияние природы галогена на стереохимию присоединения к алкенам

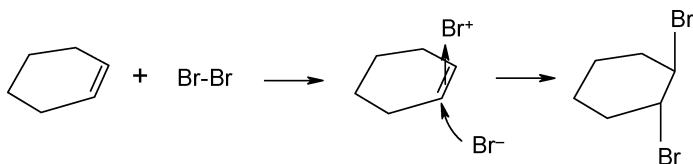
Авторы [37] рассматривают электрофильное присоединение галогенов к алкенам с позиций теории возмущений молекулярных орбиталей (ВМО):



X^+ является электрофилом, и атомная орбиталь (АО), используемая им для образования связи $X-Y$, пустая. Поэтому при присоединении X^+ к алкену может образоваться или ион карбения **III**, или π -комплекс (галогенониевый ион) **IIa**. В рамках теории ВМО симметричный циклический галогенониевый ион **II** рассматривается как π -комплекс **IIa**, в котором группа X^+ связана с фрагментом $C=C$ за счет т. н. прямого донирования $\pi-\pi^*$.



В первой реакции (E_o) переходное состояние не содержит связей, которые бы не присутствовали в реагентах или продуктах. Образование же π -комплекса **IIa** имеет место, когда нет возможности вращения вокруг двойной связи. Реакция с противоионом включает *транс*-атаку по отношению к группе X . Поэтому присоединение по механизму образования π -комплекса (E_π) должно быть *транс*-стереоспецифично, как, например, к циклогексену [38]:



Присоединение через карбениевый ион **III**, с другой стороны, может привести как к *цис*-, так и к *транс*-продуктам. Рассмотрим, как будет изменяться относительная устойчивость циклического и открытого ионов с изменением X.

Авторы [37] считают, что прочности двух- и трехцентровых связей C-X в открытом и циклическом ионах **III** и **II** при замене X должны изменяться симбатно, так как обе являются связями между X и C. Поскольку σ -связь C-X в открытом катионе прочнее, изменение ее энергии связи должно быть больше, чем изменение энергии трехцентральной связи. Поэтому, чем прочнее C-X связь, тем более благоприятны условия для образования карбениевого иона. Кроме того, при переходе от открытого к циклическому катиону можно ожидать возрастания положительного заряда на фрагменте X [37]. Следовательно, такой переход должен быть затруднен для высокоэлектроотрицательных атомов X. В том случае, когда X имеет неспаренные *p*- или *d*-электроны, в π -комплексе возможна обратная координация, которая будет стабилизировать симметричный циклический интермедиат. И, наконец, обратное взаимодействие между занятой АО фрагмента X и разрыхляющей π -МО алкена будет тем больше, чем ближе друг к другу по энергии они расположены.

Эти факторы нельзя оценить количественно, однако, по имеющимся в литературе данным, можно оценить их качественно. Рассмотрим присоединение I_2 к алкену. Йод имеет *p*-электроны, и он слабо электроотрицателен. Связь C-I также очень слаба. Поэтому йодирование проходит неизменно по π -комплексному механизму E_π , давая *транс*-аддукты. Действительно, подавляющее большинство известных реакций присоединения йода к алкенам происходит *транс*-стереоспецифично [1–4]. Об этом свидетельствуют также квантово-химические расчеты [39], показывающие, что единственно возможным интермедиатом йодирования этилена является этилениодониевый ион (рис. 4). И, наконец, важной особенностью этой реакции является ее обратимость. Некоторое количество йода остается в равновесии с простым алкеном даже в присутствии избытка алкена [1, 2].

Бром более электроотрицателен, чем йод и C-Br связь прочнее, чем C-I. Тем не менее, электрофильное присоединение протекает обычно по E_π механизму с образованием только *транс*-аддуктов. Однако, возможно провести присоединение Br_2 по пути через карбениевый ион E_o , вводя в алкен заместители, эффективно стабилизирующие карбениевый ион (например, арильные [9, 33–36]).

Хлор еще более электроотрицателен, чем бром, и прочность связи C-Cl еще выше. Все же Cl_2 присоединяется к простейшим алкенам в результате *транс*-атаки по E_π механизму, однако, даже такой группы как фенил достаточно, чтобы механизм реакции изменился на E_o . Так, *транс*-стильбен реагирует с Cl_2 с образованием обоих дихлоридов — *мезо*- и *д,л*- в равных количествах [40].

Ab initio расчеты переходных состояний реакции электрофильного присоединения молекулярных хлора и брома [41] к этилену показывают, что оба переход-

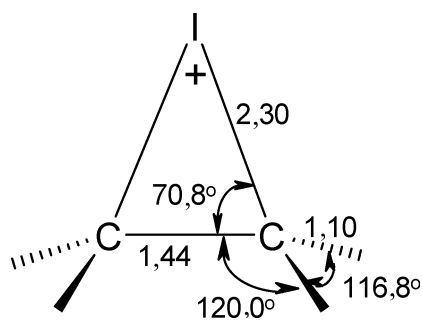


Рис. 4. Геометрия циклического этилениодониевого иона [39]. Длины связей приведены в Å, валентные углы — в градусах

ных состояния близки по геометрии и представляют собой циклические галогениевые ионы связанные с галогенид-анионами (рис. 5 б, в).

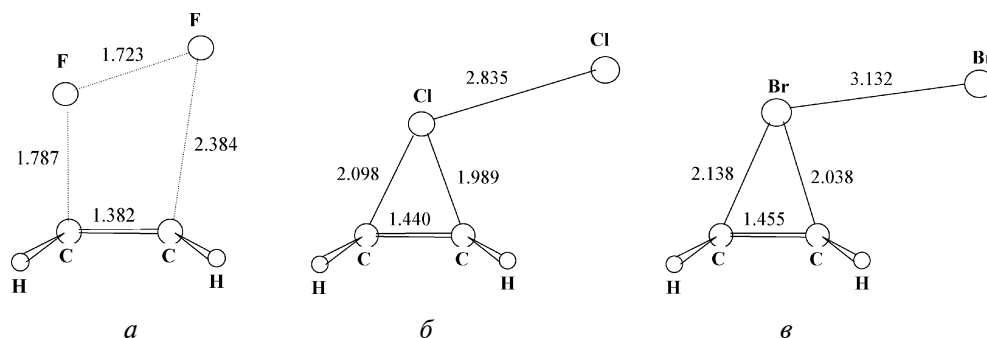


Рис. 5. Геометрии переходных состояний фторирования (а), хлорирования (б) и бромирования (в) этилена, вычисленные неэмпирическим методом с набором базисных функций 3-21G [41]

Сопоставление данных по стереохимии хлорирования и бромирования алкенов показывает, что *син*-стереохимия присоединения значительно вероятнее для реакций с хлором, чем с бромом [1–4]. Так, если к 1-фенилпропену бром присоединяется преимущественно в *анти*-положение (83–88%) [42], то при хлорировании доля *син*-изомера увеличивается до 50% [40]. Это, вероятно, связано с тем, что устойчивость циклического хлорониевого иона по сравнению с бромониевым снижается за счет большого $-I$ -эффекта атома хлора. Во-вторых, переход от катиона $R_2C^+-CBrR_2$ к катиону $R_2C^+-CClR_2$ делает более вероятным течение реакции через тесную ионную пару. И, наконец, противоион Cl^- по сравнению с Br^- обладает большей основностью и, следовательно, большей реакционной способностью (по аналогии с S_N1 -реакциями), что также должно увеличивать вероятность протекания реакции в ионной паре без диссоциации на свободные ионы.

Фтор, несомненно, присоединялся бы скорее по E_o механизму, чем по E_c . Однако связь F-F настолько слаба, что F_2 часто реагирует по радикальным механизмам, приводящим одновременно и к присоединению, и к замещению. Для снижения вероятности побочных процессов были разработаны методы “мягкого” фторирования, основанные на сильном разбавлении фтора инертными газами. Таким образом, было показано, что присоединение молекулярного фтора к двойной углерод-углеродной связи ряда непредельных соединений, хотя и происходит с низкими выходами за счет протекания различных побочных процессов, обычно протекает как стереоселективный *син*-процесс [43]. Так, фторирование метиловых эфиров *цис*- и *транс*-коричной кислоты дает соответственно только *эритро*- и *трео*-этил-2,3-дифтор-3-фенилпропионаты (с выходом 50–55%). *Ab initio* расчет переходного состояния фторирования алкенов [41] показывает четырехцентровую несимметричную структуру комплекса этилен-фтор (рис. 5, а), обуславливающую согласованное *син*-присоединение.

Несмотря на отсутствие свободных орбиталей низкой энергии, которое не благоприятствует механизму E_o , авторами [44] было показано, что при наличии дополнительной возможности стабилизации α -фторкарбениевого иона заметна значительная доля течения реакции через открытый катион, который затем быстро взаимодействует с нуклеофилом F^- . Так, открытый заряженный ин-

термедиат фторирования *цис*-стильбена $[\text{PhCHF}-^+\text{CHPh}]$ заметно стабильнее предельных α -фторалкильных катионов, и, как следствие, при фторировании *цис*-стильбена наблюдается меньшая стереоселективность: наряду с главным продуктом *мезо*-1,2-дифтор-1,2-дифенилэтаном (*син*-присоединение) был выделен его *d,l*-изомер (*анти*-аддукт)[43]. Аналогично, при действии молекулярного фтора на инден и аценафтилен также было замечено образование смеси стереоизомерных дифторидов [44]. По-видимому, открытый α -фторалкильный катион очень нестабилен [45] и тесная ионная пара рекомбинирует прежде, чем произойдет какое-либо вращение вокруг C-C связи. В эту же пользу свидетельствует и отсутствие этоксифторидов в продуктах фторирования алкенов в этаноле [44]. На основании этих данных было выдвинуто предположение о быстром «схлопывании» ионной пары, включающей α -фторкарбокатион, который одновременно является интермедиатом при образовании 1,1,2-трифторалканов, также образующихся при фторировании линейных терминальных алкенов [44].

Представления об относительной устойчивости открытых галогенкарбениевых **III** и циклических галогенониевых **II** ионов качественно подтверждаются расчетными и экспериментальными данными (табл. 2).

Таблица 2

Относительные энергии открытого и циклического ионов (**III**, **II**) [46]

X	$E_{\text{C-X}}^{\text{II}}$, ккал/моль	ЭО (X) ²⁾	$\Delta H_{\text{обр.}}(\text{II}) - \Delta H_{\text{обр.}}(\text{III})$ (ккал/моль)		
			MNDO [48]	<i>ab initio</i> (базис)	эксперимент [49]
F	116	4,0	18,7	11,4(4-31G)[50]	—
Cl	81	3,0	—5,6	—9,2(4-31G) [48] —14,6(6-31G**)[48]	5,6
Br	68	2,8	—	—30,1(STO-3G) [38]	—1,4
I	51	2,5	—	—37,0(STO-3G)[38]	—

Примечания: 1 — энергия диссоциации связи C-X [47, с. 407]; 2 — электроотрицательность атома галогена по Полингу [47, с. 24].

Как видно из данных табл. 2, стабилизации циклического галогенониевого иона способствуют галогены, которые являются элементами третьего и более высоких периодов, имеют меньшую электроотрицательность и образуют относительно менее прочные связи с углеродом. Согласно этому, склонность к образованию мостиковых ионов должна возрастать в следующем ряду: $\text{F} < \text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$. Этот порядок подтверждается результатами квантово-химических расчетов (см. табл. 2), а также экспериментально [49, 51]. Расхождения же в абсолютных величинах расчетных и экспериментальных данных может объясняться недостатками метода расчета, который не учитывает влияния таких факторов как температура, межмолекулярные взаимодействия, характер сольватации и т.д.

2.2. Влияние реакционной среды и концентрации реагирующих веществ на стереохимический результат реакции

Вероятность образования циклических или открытых катионных интермедиатов может зависеть также и от растворителя, влияние которого на стереохимию бромирования отмечалось неоднократно [2–4, 36, 52, 53]. Общий характер этого влияния не поддается однозначной оценке. Проанализируем возможные причины такой неоднозначности.

Наблюдаемый эффект растворителя на стереохимию присоединения брома к стильбенам (увеличение доли *син*-присоединения с повышением полярности реакционной среды [52, 53]) может быть объяснен как результат различных сольватационных требований к находящимся в равновесии бромониевому и карбениевому ионам [54]. Относительно высокую устойчивость бромониевого иона в неполярных растворителях можно объяснить “внутримолекулярной сольватацией” карбениевого иона соседним атомом брома. Напротив, в полярных растворителях карбениевый ион должен быть более устойчив, что создает возможность вращения вокруг его связи С–С, особенно при повышенной температуре, что может послужить достаточным основанием для снижения стереоселективности бромирования и увеличения доли *цис*-продуктов присоединения.

Однако, снижение стереоселективности при увеличении полярности растворителя может быть объяснено не только упомянутым равновесием. Эти факты также можно объяснить на основании предположения о протекании реакции через открытый интермедиат, в котором скорость внутреннего вращения соизмерима со скоростью нуклеофильной атаки противоионом. Увеличение полярности растворителя способствует разделению ионных пар, что снижает скорость нуклеофильной атаки; внутреннее вращение в карбениевом ионе становится преобладающим, что увеличивает вероятность потери конфигурационной однозначности последнего, приводя к потере стереоспецифичности. С другой стороны, в слабополярных растворителях, где процесс в основном протекает через тесные ионные пары, прямая нуклеофильная атака в тесной ионной паре может преобладать над внутренним вращением, приводя к снижению *транс*-стереоселективности реакции присоединения.

Специфические сольватационные эффекты в некоторых случаях могут играть на менее важную роль, чем диэлектрическая проницаемость среды. Так, например, при хлорировании 1,1-дихлорэтилена в смесях CCl_4 с $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ обнаружено, что константа скорости растет значительно быстрее, чем можно было ожидать из изменения диэлектрической проницаемости среды [55]. Факт объяснен специфической сольватацией хлора нитробензолом, что вызывает поляризацию молекулы хлора, облегчая электрофильную атаку двойной связи. Специфическая сольватация, проявляющаяся в образовании донорно-акцепторной связи галоген-растворитель, может также препятствовать протеканию реакции. Наличие связи с растворителем затрудняет образование комплекса алкен-галоген по обменной реакции. В таких случаях образование комплексов может стать лимитирующей стадией процесса и скорость реакции уменьшится по сравнению со слабокомплексующими растворителями типа CCl_4 . Однако, донорные растворители способны эффективно сольватировать не только галогены, но и переходное состояние. Вероятны случаи, когда сольватация переходного состояния будет больше сольватации реагирующих веществ. В таких растворителях скорость реакции может расти. Об относительной силе сольватационных эффектов в процессе реакции можно судить по величине энтальпии различных процессов комплексообразования и следует ожидать, что в зависимости от прочности комплекса галоген-растворитель, скорость реакции будет проходить через максимум [7].

Описанное явление было обнаружено при бромировании циклогексена и 1-гексена в растворителях, комплексующих с бромом [56] (рис. 6). Максимальное значение скорости реакции наблюдается в диоксане. Специфическая сольватация может влиять также и на стереохимию продуктов присоединения. Так,

бромирование *цис*-1-фенилпропена в диоксане дает 80% *эритро*-дибромида (*цис*-аддукта), по мнению авторов [53] в результате специфической стабилизации диоксаном катионной частицы с образованием неустойчивого оксониевого иона **X**. Тот факт, что в результате присоединения и к *транс*-1-фенилпропену образуется продукт с близким соотношением *эритро*/*трео* изомеров (71/29) кажется подтверждением течения реакции в обоих случаях через один и тот же сольватированный бромкарбениевый ион **X**.

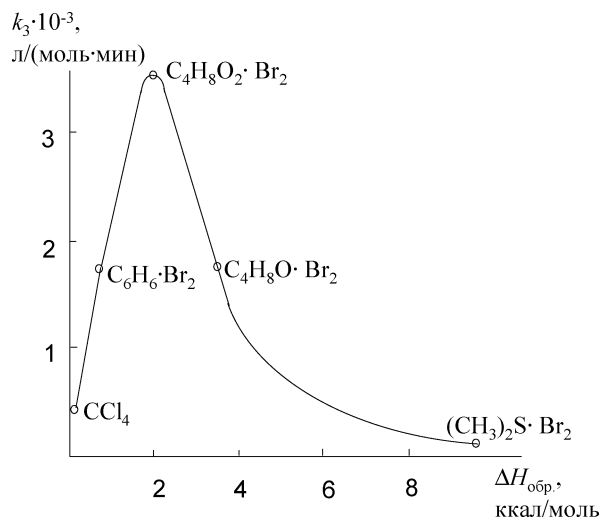
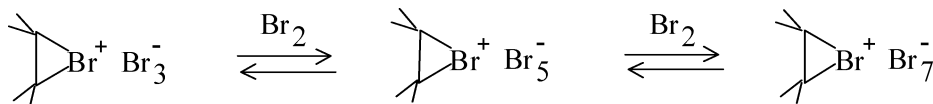
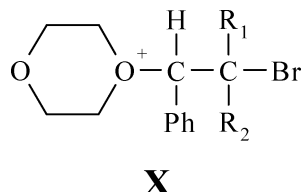


Рис. 6. Зависимость константы скорости реакции бромирования 1-гексена от энтальпии образования комплексов брома с растворителями при 20°C [56]

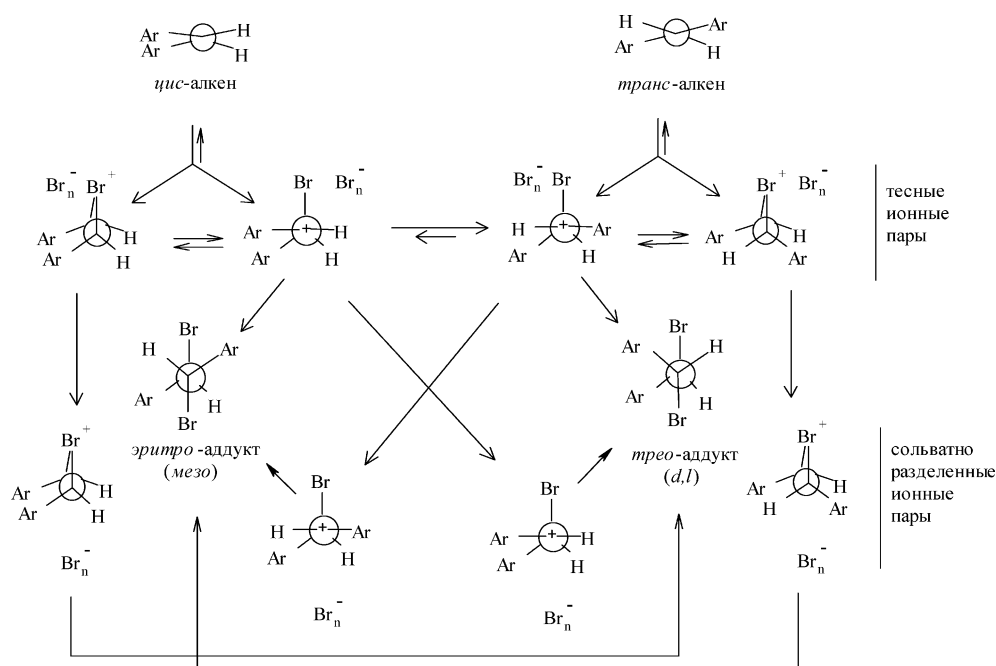
На стереохимию продуктов бромирования также могут оказывать влияние и концентрации реагентов, как абсолютные, так и относительные. Так, при увеличении концентрации галогена возможно образование ионных ассоциатов типа Br_n^- . Так, было обнаружено, что в качестве противоиона к адамантилиденадамантан-бромониевому иону в дихлорэтано и тетрабутиламмониевому иону Bu_4N^+ в хлороформе наряду с хорошо известным трибромид-ионом возможно обратимое образование пентабромид-иона [14, 57]. Исследование методом ЯМР системы адамантилиденадамантан- Br_2 в d_4 -1,2-дихлорэтано при различном избытке брома в интервале температур 0–25°C показало, что в растворе существует равновесие, свидетельствующее об обратимом образовании ионных пар бромониевый ион— Br_3^- , Br_5^- или Br_7^- [58]:



Относительные количества Br_3^- , Br_5^- или Br_7^- связаны с абсолютной концентрацией брома. Фактором, благоприятствующим стереоизбирательной *транс*-атаке полибромидной формой бромониевого или карбениевого интермедиата, может быть не только экранирование последнего для *син*-атаки, обусловленное

большим объемом полибромидной частицы, но также и ее геометрия. По некоторым данным, частицы Br_5^- и Br_7^- имеют строение так называемого “L-типа”, что может способствовать *транс*-атаке нуклеофилом без переориентации противоиона в тесной ионной паре [9].

Однако, не только концентрация галогена, но также и соотношение реагирующих веществ, влияет на стереохимию реакции: механизм перехода интермедиатов в продукты зависит от их концентрации. Так, было установлено, что бромирование *цис*- и *транс*-стильбенов в 1,2-дихлорэтано при эквимольном соотношении реагентов и концентрациях выше 10^{-3} М протекает нестереоспецифично, однако при дальнейшем снижении концентрации, особенно если концентрация алкена в 100 раз меньше концентрации брома, реакция становится стереоспецифичной, и из обоих алкенов образуется один и тот же продукт — *мезо*-1,2-дибром-1,2-дифенилэтан [59]. При избытке же алкена относительный вклад *d,l*-продукта, особенно при бромировании *цис*-стильбена, увеличивается. Эти факты были объяснены авторами на основании схемы механизма с участием тесных и сольватно-разделенных ионных пар:



В малополярных растворителях ионные интермедиаты, несомненно образующиеся в скоростьопределяющей стадии, представляют собой тесные ионные пары. В то время как *цис*- и *транс*-бромониевые ионы дают только *d,l*- и *мезо*-дибромиды соответственно, интермедиат карбениевого типа может приводить к обоим продуктам даже в тесной ионной паре, если его конформационное вращение происходит относительно быстро по сравнению со скоростью превращения в продукты. С другой стороны, диссоциация - ассоциация ионных пар является равновесным процессом, и при значительном разбавлении, концентрация образующихся ионных пар может стать настолько низкой, что даже если константа их диссоциации мала (в малополярных растворителях), они все же могут диссоци-

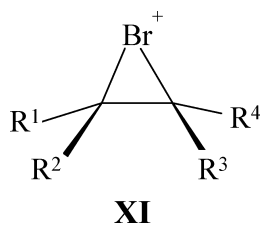
ировать практически нацело, превращаясь в сольватно-разделенные ионные пары. В этих условиях пространственные различия между открытыми интермедиатами будут потеряны и выход более стабильного *мезо*-дибромида должен увеличиваться в соответствии с предпочтительной *анти*-атакой противоионом термодинамически более стабильного конформера. Примечательно, что наблюдаемое увеличение доли *транс*-присоединения с уменьшением концентрации брома в малополярных растворителях характерно не только для стильбенов, но и для 2,4-гексадиена [60] и аценафтилена [9]. Следовательно, увеличение доли термодинамически более стабильного продукта со снижением концентрации реагирующих веществ оказывается общим эффектом, который может быть объяснен на основании предложенного механизма [59].

И, наконец, на стереохимию реакции галогенирования могут оказывать влияние активные сольватирующие добавки, например, циклодекстрины [61]. Так, присоединение брома к *транс*-стильбену в полости циклодекстринов вместо селективного образования *мезо*-аддукта (*анти*-присоединение) приводит к значительному (до 64%) вкладу *d,l*-изомера (*син*-присоединение). Это обращение стереоселективности авторы связывают с полярным окружением вторичных гидроксильных групп циклодекстрина, действие которого стабилизирует ациклический α -галогенкарбениевый ион и одновременно препятствует приближению трибромид-аниона [61].

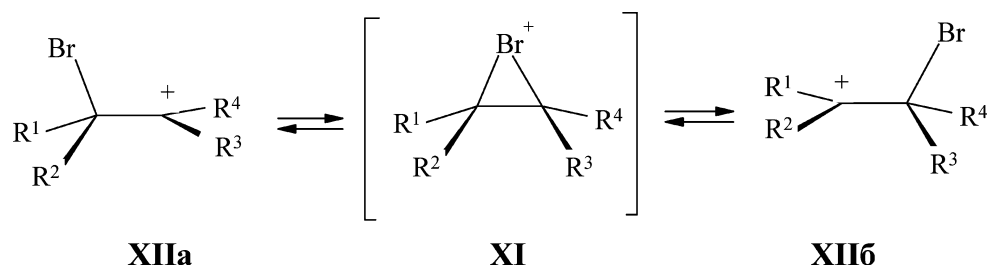
Таким образом, судя по влиянию растворителей на стереохимию галогенирования арилалкенов, можно сделать вывод о правомерности применения концепции ион-парного механизма. Однако специфические сольватационные взаимодействия могут накладывать свои особенности и предугадать направление присоединения галогена к алкену, растворенному в том или ином растворителе, иногда достаточно трудно. По всей видимости, природа этих специфических взаимодействий состоит в электростатическом взаимодействии промежуточно образующегося катионного интермедиата с донорными (нуклеофильными) атомами растворителя в скоростьопределяющей стадии. Такое нуклеофильное содействие растворителя может снижать энергию переходного состояния и тем самым ускорять реакцию. Это подтверждает тот факт, что все описанные специфические сольватационные эффекты оказывают вещества, содержащие в своем составе нуклеофильные атомы кислорода (диоксан, циклодекстрины) [7, 9, 61].

2.3. Взаимосвязь между строением субстрата и стереохимией присоединения галогена

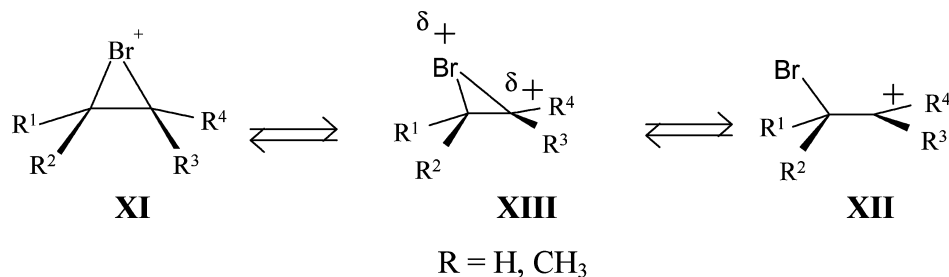
Исследования Ола с сотр. [51] показали, что в слабонуклеофильных суперкислых средах ($\text{SbF}_5\text{-SO}_2$) при низких температурах (-78°C) возможно существование долгоживущих галогенониевых ионов и на основе алкенов типа **XI**. В спектрах ЯМР ^{13}C *цис*- (**XI**, $\text{R}^1=\text{R}^4=\text{H}$, $\text{R}^2=\text{R}^3=\text{CH}_3$) и *транс*-2,3-диметилэтиленбромониевых ионов (**XI**, $\text{R}^1=\text{R}^3=\text{H}$, $\text{R}^2=\text{R}^4=\text{CH}_3$), образующихся при действии SbF_5 соответственно на *мезо*- или *d,l*-2,3-дибромбутаны в SO_2 всего две группы сигналов, что свидетельствует о симметричном строении и позволяет отнести их к циклическим ониевым ионам. Другой причиной симметричного распределения электронной плотности может быть быстрое взаимопревращение обеих форм открытого карбениевого иона согласно нижеследующей схеме, в которой ион **XI** играет роль интермедиата



[46]. Анализ же спектров ЯМР ^{13}C тетраметилэтиленбромониевого иона привел Ола с сотр. к заключению о несоответствии их циклическому ониевому иону, а быстрому взаимопревращению открытых катионов **XIIa** и **XIIб** непосредственно друг в друга [51]:



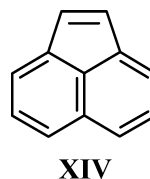
Наблюдаемые большие различия в химсдвигах атомов C^1 и C^2 для 1-метил- и 1,1-диметилэтиленбромониевых ионов трудно было объяснить наличием симметричного бромониевого иона типа **XI**. По мнению авторов работы [46], это указывает либо на образование несимметричных бромониевых ионов **XIII**, либо на быстрое взаимопревращение ионов **XI** и соответствующих карбокатионов **XII**:



Наиболее интересные результаты по стереохимии бромирования показывают арилалкены. Здесь возможны широкие рамки изменения стереоселективности: от полностью *транс*-стереоспецифичного до полностью *цис*-стереоспецифичного присоединения. Чаше же всего встречается нестереоспецифичное присоединение, причем не только хлора, но и брома. Полную потерю стереоспецифичности при бромировании *транс*- и *цис*-стильбенов в 1,2-дихлорэтаноле при относительно высоких концентрациях реагентов и одновременно повышение стереоселективности почти до 100% при снижении концентрации [59] может вызвать только открытый карбениевый интермедиат. В пользу открытого интермедиата свидетельствует также и потенциометрическое исследование скорости бромирования метилзамещенных стиролов [62], которое показывает, что активированный комплекс имеет очень несимметричное распределение зарядов с максимальной плотностью положительного заряда, локализованной на углеродном атоме. Это исследование также показывает, что 2-фенилпропен более реакционноспособен, чем *цис*- и *транс*-1-фенилпропены и тот факт, что α -метильные группы значительно ускоряют реакцию, в то время как введение β -метильной группы имеет незначительный либо нулевой ускоряющий эффект, считается доказательством несимметричного распределения заряда в переходном состоянии присоединения брома к стиролу [62].

При рассмотрении влияния строения субстрата на скорость и стереохимию бромирования арилалкенов важные выводы можно сделать из анализа электронного влияния заместителей в ароматическом ядре. Так, при бромировании стильбенов и стиролов в метаноле на графике ρ - σ заметно отклонение от линейной зависимости для донорных заместителей [11,63,64], что теоретически свидетельствует об изменении механизма, которое авторы отнесли к изменению структуры интермедиата. Действительно, в случае протекания реакции присоединения через циклический бромониевый интермедиат можно ожидать гамметовскую зависимость такого же характера, как и для открытого катиона, но для последнего, где положительный заряд локализован на углеродном атоме, следует ожидать более отрицательного значения константы ρ . Донорные заместители в большей степени стабилизируют открытый карбениевый ион и, действительно, в этом случае наблюдается лучшая корреляция $\lg k$ с σ^+ -константами заместителей, а абсолютная величина ρ увеличивается. Для акцепторных заместителей, препятствующих активной делокализации положительного заряда ароматическим ядром, наиболее вероятно течение реакции через циклический бромониевый ион, участие заместителя в делокализации в этом случае сказывается меньше и значение ρ снижается. Так, в метаноле, хорошо сольватирующем катионные интермедиаты, для бромирования стирола, содержащего донорные заместители, $\rho = -4,4$, а при наличии акцепторных заместителей $\rho = -2,8$ [11]. Изменения в мостикообразовании с введением заместителей приводят к значительным искривлениям ρ - σ зависимости также и для бромирования *транс*-стильбенов в метаноле [65]: абсолютные величины ρ снижаются по мере того, как снижаются донорные свойства заместителей (от величины $-4,3$, характерной для бензильных катионов, до приблизительно -1 , когда интермедиаты представляют собой циклические мостиковые структуры, а положительный заряд сосредоточен на мостиковом атоме брома). Подобные искривления замечены при проведении бромирования *транс*-стильбена и в других протонных растворителях (этаноле, трифторэтаноле, уксусной кислоте), что свидетельствует об определяющем влиянии электронной природы заместителя на степень мостикообразования [65].

Таким образом, арилалкены являются удобными модельными соединениями для изучения стереохимии и механизма реакций алкенов, т. к. позволяют введением заместителей различной электронной природы контролировать реакционную способность двойной связи и вместе с этим кинетику и стереохимию процесса. Однако, возможность внутреннего вращения в вероятно образующемся открытом катионном интермедиате бромирования арилалкенов затрудняет анализ стереохимических данных. Так, *син*-присоединение к стильбену может быть результатом как прямой *син*-атаки карбокатиона нуклеофилом в тесной ионной паре, так и следствием конформационных изменений с последующей *анти*-атакой. В связи с этим, все большее значение для изучения стереохимии присоединения галогенов приобретают циклические арилалкены и одной из наиболее удобных моделей среди них является аценафтилен **XIV**. Проанализируем известные данные о присоединении молекулярных галогенов к аценафтилену и его замещенным.

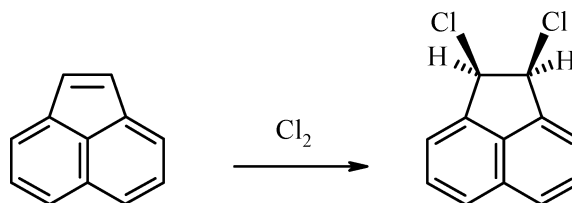


В 1874 г. Блюменталь впервые присоединил бром к аценафтилену в среде диэтилового эфира и выделил продукт с температурой плавления $121-123^\circ\text{C}$ [66]. Аналогичный результат получил Кристалл с сотр. в 1956 г. [67] при бромировании аценафтилена в петролейном эфире; выход 1,2-дибромаценафтена с т. пл. 124°C

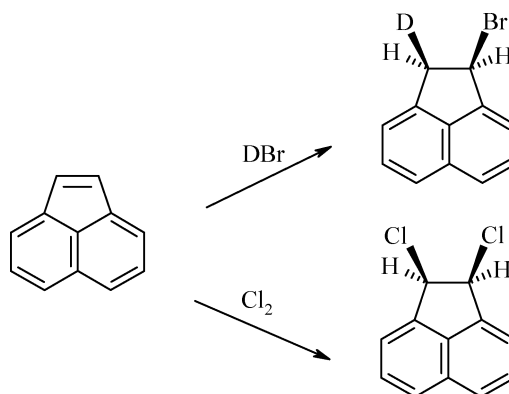
составил 50%, конфигурация этого дибромида была определена как *транс*-. Этот результат согласовался с распространенными в то время взглядами на стереохимию присоединения брома к алкенам. В то же время, молекулярный хлор при действии на аценафтилен в четыреххлористом углероде [68] или в бензоле [67] дает *цис*-1,2-дихлораценафтен (т. пл. 116°C) с 27%-ным выходом. А при действии фенилиодоний дихлорида на аценафтилен в хлороформе выделен низкоплавкий *транс*-1,2-дихлорид (т. пл. 67–68°C) с 28%-ным выходом [69]. Позднее было установлено нестереоспецифичное течение хлорирования аценафтилена в ионных условиях (соотношение *транс*/*цис*-дихлоридов составило 75/25 в присутствии трифторуксусной кислоты и 90/10 в присутствии гидрохинона) [70].

На основании приведенных выше данных трудно сделать определенное заключение о механизме галогенирования этого алкена. Однако, несмотря на это, результаты приведенных выше оригинальных работ как весьма интересные примеры зависимости стереохимии присоединения от природы галогена попали в учебную и монографическую литературу [2, 71–73] и послужили основой для формирования представлений о механизме присоединения молекулярных галогенов к аценафтилену и алкенам в целом.

Так, в книге Ж. Матье и Р. Панико “Курс теоретических основ органической химии” сказано: “Со стереохимической точки зрения присоединение галогенов происходит как *транс*- (или *анти*-) присоединение через промежуточный π -комплекс. Тем не менее, в некоторых случаях, в частности для аценафтилена, присоединение может иметь *цис*- (или *син*-) характер” [71, с. 324].



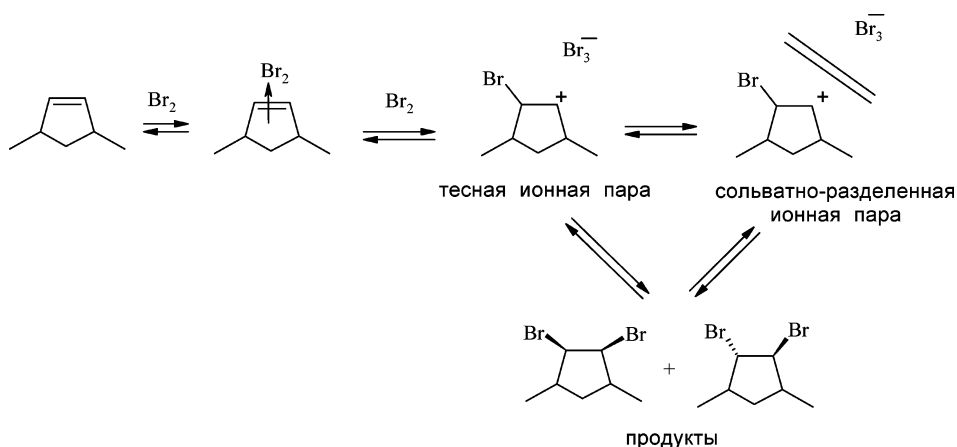
А. Терней (“Современная органическая химия”) отмечает, что “...за последнее десятилетие открыты некоторые реакции присоединения, протекающие исключительно с образованием *цис*-соединений. Хотя число таких реакций невелико, не более 1% всех известных реакций присоединения, можно привести примеры *цис*-присоединения HX и X_2 к алкенам” [72, с. 321]:



На работу [67] также ссылается автор монографии [73]: “В 1956 г. Кристол, Стермитц, Рейми неожиданно отметили образование *цис*-, а не *транс*-аддукта при хлорировании аценафтилена в полярных растворителях” [73, с.116]; хотя судя по выходу выделенного продукта вывод об образовании только *цис*-1,2-дихлорида делать нельзя. Действительно, позднее было доказано, что в реакции хлорирования в зависимости от растворителя наряду с *цис*-изомером (45–75%) образуется еще и *транс*-1,2-дихлорид (25–55%), т. е. реакция протекает нестереоспецифично [74].

Нетрудно видеть, что в монографиях и учебниках [68–70] экспериментальные результаты по присоединению хлора и брома к аценафтилену используются не вполне корректно, а имеющиеся в них сведения устарели.

После того, как в 1986 г. стало известно, что присоединение брома к аценафтилену протекает также нестереоспецифично [75], стереохимию бромирования аценафтилена стали изучать с целью выяснения причин такого поведения и стереохимических закономерностей реакции [9, 74, 76]. Было установлено [74], что во всех ранее использованных авторами [66–70] растворителях реакция бромирования аценафтилена протекает нестереоспецифично: наряду с *транс*-1,2-дибромидом (50–92%) образуется еще и *цис*-изомер (8–50%), причем вклад *син*-бромирования уменьшается с ростом полярности растворителя (от 50% в гексане до 8% в ТГФ). В работе итальянских ученых [9] исследовалась зависимость стереохимии присоединения брома к аценафтилену от концентрации реагирующих веществ в дихлорэтане (ДХЭ) и хлороформе, определены кинетические и термодинамические параметры этого процесса. Так, было показано, что реакция бромирования аценафтилена в хлоруглеводородах подчиняется кинетическому уравнению суммарного третьего порядка: первого по алкену и второго по галогену, причем константа скорости реакции в смесях дихлорэтан–хлороформ постепенно изменяется от $9,5 \cdot 10^3$ (100% хлороформ) до $2,2 \cdot 10^5$ (100% ДХЭ), подтверждая тем самым высокую полярность переходного состояния реакции. Установленные термодинамические параметры реакции присоединения брома к аценафтилену согласуются с предложенным механизмом: энергия активации $E_a = -3,73$ ккал/моль и энтальпия активации $\Delta H^\ddagger = -4,30$ ккал/моль свидетельствуют об экзотермической предравновесной стадии образования молекулярного ассоциата аценафтилен-бром, а большая отрицательная величина энтропийного фактора $\Delta S^\ddagger = -49$ кал/(моль·К) — о тримолекулярном переходном состоянии [9].



Относительно влияния концентрации реагирующих веществ на стереохимию продуктов наблюдается, что при эквимольном соотношении аценафтилен:бром разбавление реагентов в 10 раз заметно не сказывается на относительном содержании диастереомерных продуктов (*цис/транс* = 30/70), тогда как 2,5-кратный избыток аценафтилена резко увеличивает вклад *син*-присоединения (*цис/транс* = 70/30). По мнению авторов [9], это объясняется ион-парным механизмом присоединения брома (см. выше), когда тесная ионная пара “бромаценафтильный катион–трибромиданион” при высокой концентрации аценафтилена менее подвержена диссоциации, что способствует увеличению доли *син*-присоединения.

Изученное влияние растворителей на стереохимию присоединения брома к аценафтилену и 5-бромаценафтилену [76] показало, что *транс*-стереоселективность присоединения снижается с уменьшением полярности реакционной среды. Особенно это прослеживается в ряду однотипных растворителей, где доля *анти*-присоединения снижается в ряду ТГФ > диэтиловый эфир > диоксан (89 > 77 > 44) [76].

Относительно галогенирования замещенных аценафтилена известно, что присоединение брома к 5-бром- и 3-галогензамещенным аценафтилена также протекает нестереоспецифично [77, 78]. В работе [76] показано, что с увеличением электроноакцепторных свойств заместителя доля *транс*-присоединения брома возрастает, в то же время даже наличие таких сильных электроноакцепторных заместителей, как нитро-группа, не приводит к *транс*-стереоспецифичному бромированию. Действительно, дестабилизация открытого карбкатионного интермедиата нитрогруппой должна бы приводить к большей стабильности циклического бромониевого интермедиата, и, как следствие, увеличению доли *транс*-присоединения. С другой стороны, снижение устойчивости открытого катионного интермедиата при введении акцепторных заместителей (уменьшающее время его жизни) делает более вероятным течение реакции через тесную ионную пару, которая может приводить как к *син*-, так и к *анти*-присоединению.

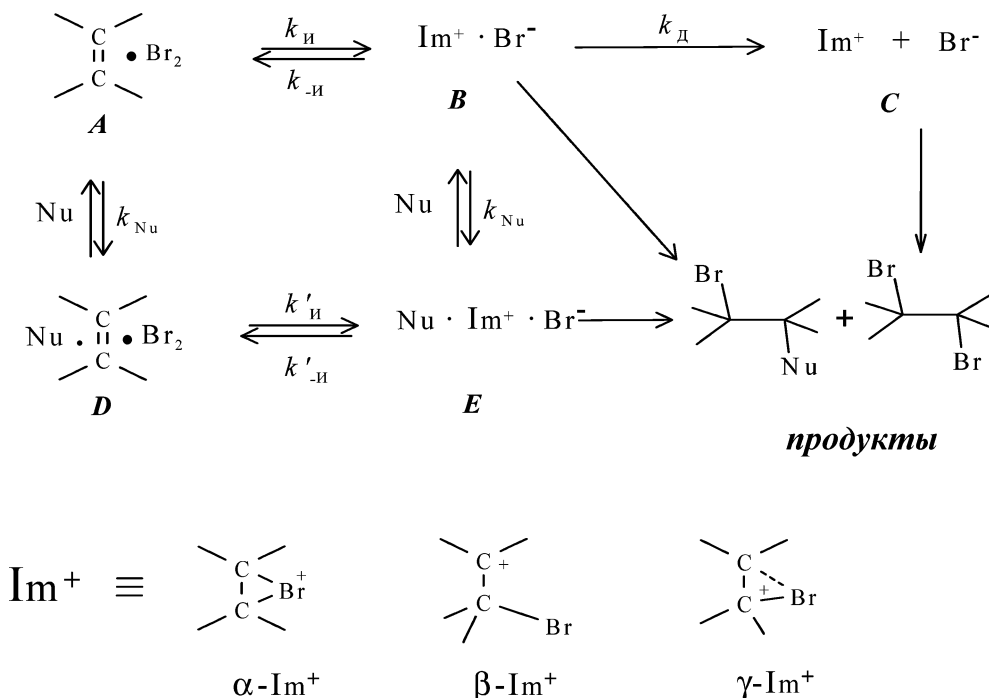
* * *

В последнее время предпринимаются попытки систематизации известных экспериментальных данных по бромированию различных алкенов. Так, предлагаются уже не частные механизмы отдельных реакций присоединения в определенных условиях, а единые схемы механизмов электрофильного галогенирования, включающие различные варианты пути реакции, подобно спектру механизмов нуклеофильного замещения и элиминирования (схема Дженкса-О’Феррала).

В одной из последних работ авторов, работающих над этим разделом химии на протяжении последних 40 лет [65] на основании систематического изучения кинетики, хемо- и стереоселективности реакции бромирования замещенных стильбенов была предложена схема возможных механизмов, включающая свободно-ионный, ион-парный и предассоциативный пути и обобщающая полученные до сих пор экспериментальные данные об электрофильном присоединении к стильбенам в протонных растворителях.

Из схемы видно, что в противоположность широко принятому постулату, образование бромониевого иона не является единственным фактором, определяющим *транс*-стереоспецифичность присоединения. Стереохимический вы-

ход контролируется не только мостиковой или открытой структурой катионного интермедиата, но также и его ассоциацией с нуклеофильным партнером и его временем жизни.



Так, для реакции в нуклеофильных растворителях (например, спиртах) характерен *предассоциативный* путь [$A \rightarrow D \rightarrow E \rightarrow \text{продукты}$], когда метанол связывается с π -комплексом раньше, чем произойдет вращение либо диссоциация на свободные ионы ($k_{\text{Nu}} > k_{\text{д}}$) (см. схему). Таким образом, проявляется нуклеофильное содействие растворителя реакции присоединения и объясняется образование метоксибромидов в качестве основного продукта. Так как спирт координируется со стороны, противоположной бром, то структура интермедиата в данном случае не имеет значения — первопричиной *транс*-стереоспецифичности будет уже не циклический интермедиат, а предассоциация. Действительно, если степень мостикообразования в бромониевом интермедиате — результат конкуренции между бромом, заместителями и растворителем в стабилизации катионного заряда, то чем выше нуклеофильность растворителя, тем больше сольватационная стабилизация интермедиата, и меньше электронные требования к атому брома и, следовательно, меньше степень мостикообразования. Поэтому, хоть реакция и проходит через открытый карбениевый интермедиат, она полностью стереоселективна в метаноле и может быть нестереоселективна в других растворителях. Таким образом объясняется наблюдаемая ранее *транс*-стереоспецифичность бромирования *цис*- и *транс*-стильбенов и 1-фенилпропенов в метаноле [11], которая является следствием *предассоциации* π -комплекса с нуклеофилом еще до продуктообразующей стадии.

Свободно-ионный путь [$A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow \text{продукты}$] (см. схему) характерен в основном для галогенирования в малонуклеофильных и сильно поляризующих раство-

рителях (например, трифтороэтанол), независимо от заместителя. Свободный катион независимо от своей структуры ассоциируется с растворителем уже с меньшей скоростью, сравнимой со скоростью атаки бромид-ионом ($k_{Nu} \approx k_{Br}$), поэтому наблюдается конкуренция между двумя нуклеофилами, о чем свидетельствует конкурентное образование двух продуктов — дибромид и трифторэтоксидбромид (1 : 1). Стереохимию этих продуктов будет определять уже строение интермедиата. Для циклического бромониевого интермедиата ($\alpha\text{-Im}^+$) будет наблюдаться *транс*-стереоспецифичное присоединение, а открытый интермедиат ($\beta\text{-Im}^+$) или несимметричный бромониевый ион ($\gamma\text{-Im}^+$) будет причиной полной или частичной потери стереоспецифичности.

В слабонуклеофильном и относительно малополярном протонном растворителе (уксусной кислоте) наиболее предпочтителен *ион-парный* механизм [$A \rightarrow B \rightarrow E \rightarrow \text{продукты}$]. Продуктообразующая стадия $E \rightarrow \text{продукты}$ — общая с предассоциативным механизмом, т.е. присоединение в уксусной кислоте предполагает ассоциацию растворителя с ионной парой B до образования продуктов. Причем для стильбенов с сильными электроноакцепторными заместителями (CF_3) продуктообразующая стадия является скоростьюопределяющей (что следует из отклонения от прямой зависимости $\lg k_{AcOH} = f(\lg k_{MeOH})$ для моно- и дипаратрифторометилзамещенных стильбенов), а судя по стереоселективности (в основном *анти*-присоединение в случае смешанных аддуктов и аномально высокое содержание *цис*-дибромидов), наиболее приемлемым объяснением будет процесс, когда продукт образуется в результате распада структуры E , в которой *анти*-присоединению брома препятствует растворитель. Наконец, положительное отклонение от прямой mY зависимости в этаноле для бромирования наименее активных стильбенов в уксусной кислоте может быть объяснено полностью согласованным присоединением брома, по аналогии с S_N2 механизмом нуклеофильного замещения, хотя прямых доказательств этому нет.

Анализ стереоселективности известных фактов галогенирования алкенов, проведенный в работе [79] приводит авторов к мысли о том, что представления относительно интермедиата — трехчленного галогенониевого состояния — не соответствуют действительности. Исходя из предположения, что принятый в органической химии подход [25] до сих пор имеет место лишь потому, что отсутствует более обоснованная версия о движущей силе стереоселективности такой реакции, авторы [79] считают, что предшественниками продуктов галогенирования являются ионные пары, возникающие при постадийном гетеролизе связи $C=C$, соответственно протекающем через образование открытого катионного интермедиата.

Из всего вышесказанного можно сделать вывод о том, что механизм галогенирования алкенов является очень давно и широко изучаемой и в то же время развивающейся моделью, приобретающей все новые и новые черты. В этом развитии классические методы изучения механизма все больше вытесняются современными физико-химическими методами а также квантово-химическими расчетами. В последнее время доступностью компьютерного моделирования пользуются все чаще [80] и критерий соответствия экспериментально наблюдаемых фактов результатам расчетов считается достаточно весомым аргументом в пользу предлагаемой модели. К тому же, современный уровень развития техники позволяет проводить расчеты сложных и напряженных молекулярных систем, которые трудно или пока невозможно изучать экспериментально.

Литература

1. Smith M. B., March J. March's Advanced Organic Chemistry. Reactions, Mechanisms and Structure. — John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey. — 2007. — 2357 p.
2. Де Ла Мар П., Болтон Р. Электрофильное присоединение к ненасыщенным системам. — М.: Мир, 1968. — 318 с.
3. Вьюнов К. А., Гулак А. И. Механизм электрофильного присоединения галогенов к кратной связи // Успехи химии. — 1981. — Т. 50, вып. 2. — С. 273–295.
4. Ruasse M.-F. Bromonium Ions or β -Bromocarocations in Olefin Bromination. A Kinetic Approach to Product Selectivities // Acc. Chem. Res. — 1990. — Vol. 23, № 3. — P. 87–93.
5. Brown R. S. Investigation of the Early Steps in Electrophilic Bromination through the Study of the Reaction with Sterically Encumbered Olefins // Acc. Chem. Res. — 1997. — Vol. 30, № 3. — P. 131–137.
6. Fahey R. S., Schubert C. Polar Additions to Olefins. I. The Chlorination of 2-Butene and 1-Phenylpropene // J. Am. Chem. Soc. — 1965. — Vol. 87, № 22. — P. 5172–5179.
7. Сергеев Г. Б., Сергучев Ю. А., Смирнов В. В. Молекулярные комплексы в жидкофазном галогенировании непредельных соединений // Успехи химии. — 1973. — Т. 42, вып. 9. — С. 1545–1573.
8. Ruasse M. F., Montallebi S. Experimental and theoretical evaluation of the catalytic role of the solvent in electrophilic bromination of ethylenic compounds // Bull. Soc. Chim. France. — 1988. — № 2. — P. 349–355.
9. Concentration Dependence of the Steric Course of Bromine Addition to Acenaphthylene. A Product and Kinetic Study / G. Bellucci, C. Chiappe, R. Bianchini, P. Lemmen, D. Lenoir // Tetrahedron. — 1997. — Vol. 53, № 2. — P. 785–790.
10. Dubois J. E., Ruasse M. F., Argile A. Intermediaires aryl carbonium en bromation. Nivellement de la contribution d'un cycle aromatique par les substituants donneurs de l'ion carbonium $Ar-C^+(R')-R''$ // Tetrahedron. — 1975. — Vol. 31, № 23. — P. 2921–2926.
11. Ruasse M. F., Agrile A., Dubois J. E. Reactivity of Ethylenic Compounds. 42. The Multipathway Mechanism in Styrene Bromination: Competition between Bromonium and Carbonium Ion Intermediates // J. Am. Chem. Soc. — 1978. — Vol. 100, № 24. — P. 7645–7652.
12. Сергеев Г. Б., Чен Тон-Ха Комплексы с переносом заряда между циклогексеном и галогенами // Теор. и эксп. химия. — 1967. — Т. 3, № 3. — С. 422–424.
13. Bellucci G., Bianchini R., Ambrosetti R. Direct Evidence for Bromine-Olefin Charge-Transfer Complexes as Essential Intermediates of the Fast Ionic Addition of Bromine to Cyclohexene // J. Am. Chem. Soc. — 1985. — Vol. 107, № 8. — P. 2464–2471.
14. The Solution Behavior of the Adamantylideneadamantane-Bromine System: Existence of Equilibrium Mixtures of Bromonium-Polybromide Salts and a Strong 1:1 Molecular Charge-Transfer Complex / G. Bellucci, R. Bianchini, C. Chiappe, F. Marioni, R. Ambrosetti, R. S. Brown, H. Slebocka-Tilk // J. Am. Chem. Soc. — 1989. — Vol. 111, № 7. — P. 2640–2647.
15. Леенсон И. А., Сергеев Г. Б. Отрицательный температурный эффект в химических реакциях // Успехи химии. — 1984. — Т. 53, № 5. — С. 721–752.
16. Spectroscopic Detection and Theoretical Studies of a 2:1 Bromine-Olefin π Complex / R. Bianchini, C. Chiappe, D. Lenoir, P. Lemmen, R. Herges, J. Grunenberg // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. — 1997. — Vol. 36, № 12. — P. 1284–1287.
17. Nature of the Interaction of Olefin-Bromine Complexes. Inference from (*E*)-2,2,5,5-Tetramethyl-3,4-diphenylhex-3-ene, the First Example of an Olefin Whose Reaction with Bromine Stops at the Stage of π Complex Formation / G. Bellucci, C. Chiappe, R. Bianchini, D. Lenoir, R. Herges // J. Am. Chem. Soc. — 1995. — Vol. 117, № 48. — P. 12001–12002.
18. Spectroscopic and Theoretical Investigations of Electrophilic Bromination Reactions of Alkynes: The First Evidence for π Complexes as Reaction Intermediates / R. Bianchini, C. Chiappe, G. Lo Moro, D. Lenoir, P. Lemmen, N. Goldberg // Chem. Eur. J. — 1999. — Vol. 5, № 5. — P. 2189–2199.
19. Slebocka-Tilk H., Ball R. G., Brown R. S. The Question of Reversible Formation of Bromonium Ions during the Course of Electrophilic Bromination of Olefins. 2. The Crystal and Molecular Structure of Bromonium Ion of Adamantylideneadamantane // J. Am. Chem. Soc. — 1985. — Vol. 107, № 15. — P. 4504–4508.
20. Reaction of Crowded Olefins with Bromine. A Comparison of the Strained (*E*)-2,2,3,4,5,5-Hexamethylhex-3-ene with the Sterically Hindered Tetraisobutylethylene / G. Bellucci, R. Bianchini, C. Chiappe, D. Lenoir, A. Attar // J. Am. Chem. Soc. — 1995. — Vol. 117, № 23. — P. 6243–6248.
21. Investigation of the Early Stages of Electrophilic Addition of Br_2 to Olefins. Kinetic Evidence for a Reversibly Formed Bromonium Ion in the Reaction of Br_2 with Tetraisobutylethylene / R. S. Brown, H. Slebocka-Tilk,

- A. J. Bennet, G. Bellucci, R. Bianchini, R. Ambrosetti // J. Am. Chem. Soc. — 1990. — Vol. 112, № 17. — P. 6310–6316.
22. *Herges R.* Neues über die elektrophile Addition von Halogenen an Olefine // Angew. Chem. — 1995. — B. 107, № 1. — S. 57–59.
23. *Lenoir D., Chiappe C.* What is the Nature of the First-Formed Intermediates in the Electrophilic Halogenation of Alkenes, Alkynes, and Allenes? // Chem. Eur. J. — 2003. — Vol. 9, № 5. — P. 1037–1044.
24. *Maier G., Senger S.* Bromine Complexes of Ethylene and Cyclopropene: Matrix-IR-Spectroscopic Identification, Photochemical Reactions, Ab Initio Studies // Liebigs Ann./Recueil. — 1997. — № 2. — P. 317–326.
25. *Roberts I., Kimball G. E.* The Halogenation of Ethylenes // J. Am. Chem. Soc. — 1937. — Vol. 59, № 5. — P. 947–948.
26. *Winstein S., Lucas H. J.* The Loss of Optical Activity in the Reaction of the Optically Active erythro- and threo-3-Bromo-2-butanols with Hydrobromic Acid // J. Am. Chem. Soc. — 1939. — Vol. 61, № 10. — P. 2845–2848.
27. *Winstein S., Bucles R. E.* The Role of Neighboring Groups in Replace Reaction. I. Retention of Configuration in the Reaction of Some Dihalides and Acetoxyhalides with Silver Acetate // J. Am. Chem. Soc. — 1942. — Vol. 64, № 12. — P. 2780–2786.
28. *Winstein S.* The Role of Neighboring Groups in Replacement Reactions. III. Retention of Configuration in the 3-Bromo-2-butanols with Phosphorus Tribromide // J. Am. Chem. Soc. — 1942. — Vol. 64, № 12. — P. 2791–2792.
29. *Jacques-Emile M. M., Mouvier G.* Cinetique Chimique — Étude cinétique de l'addition du brome sur les olefines. Influence de la structure sur la vitesse de bromation des oléfines aliphatiques // Compt. Rend. — 1964. — T. 259, № 13. — P. 2101–2104.
30. *Lucas H. E., Gould C. W.* The Conversion of the 3-Chloro-2-butanols to the 2,3-Dichlorobutanes; Evidence for a Cyclic Chloronium Intermediate // J. Am. Chem. Soc. — 1941. — Vol. 63, № 10. — P. 2541–2551.
31. *Strating J., Wieringa J. H., Wynberg H.* The Isolation of a Stabilized Bromonium Ion // J. Chem. Soc., Chem. Commun.(D). — 1969. — № 15. — P. 907–908.
32. *Wieringa J. H., Strating J., Wynberg H.* The Reaction of Chlorine with Adamantylideneadamantane // Tetrahedron Letters. — 1970. — № 52. — P. 4579–4582.
33. *Rolston J. H., Yates K.* Polar Additions to Styrene and 2-Butene Systems. I. Distribution and Stereochemistry of Bromination Products in Acetic Acid // J. Am. Chem. Soc. — 1969. — Vol. 91, № 6. — P. 1469–1476.
34. *Influence of Solvent and Brominating Agent on the Steric Course of the Bromine Addition to 1-Phenylcyclohexene and 2-Phenyl-3-bromocyclohexene* / P. L. Barili, G. Bellucci, F. Marioni, I. Morelli, V. Scartoni // J. Org. Chem. — 1973. — Vol. 38, № 20. — P. 3472–3478.
35. *Electrophilic Additions to Indene and Indenone: Factors Effecting Syn Addition* / G. E. Heasley, T. R. Bowser, K. W. Dougherty, J. C. Easdon, V. L. Heasley, S. Arnold, T. L. Carter, D. Yaeger, B. T. Gioe, D. F. Shellhamer // J. Org. Chem. — 1980. — Vol. 45, № 25. — P. 5150–5155.
36. *Buckles R. E., Bader J. M., Thurmaier R. J.* Stereospecificity of the Addition of Bromine to *cis*- and *trans*-Stilbene // J. Org. Chem. — 1962. — Vol. 27, № 12. — P. 4523–4527.
37. *Дьюар М., Дозерту Р.* Теория возмущений молекулярных орбиталей в органической химии. — М.: Мир, 1977. — 695 с.
38. *Electrophilic Bromination of Specifically Deuterated Cyclohexenes: A Combined Experimental and Theoretical Investigation* / H. Slebocka-Tilk, A. Neverov, S. Motallebi, R. S. Brown, O. Donini, J. L. Gainsforth, M. Klobukowski // J. Am. Chem. Soc. — 1998. — Vol. 120, № 11. — P. 2578–2585.
39. *Jin S. Q., Liu R. Z.* Quantum-Chemical Study of Electrophilic Addition Reaction of Iodine to Ethylene // Int. J. Quantum Chem. — 1984. — Vol. 25. — P. 699–705.
40. *Buckles R. E., Knaack D. F.* Tetrabutylammonium Iodotetrachloride as a Chlorinating Agent // J. Org. Chem. — 1960. — Vol. 25, № 1. — P. 20–24.
41. *Yamabe Sh., Minato T., Inagaki S.* Ab Initio Structures of Transition States of Electrophilic Addition Reactions of Molecular Halogens with Ethene // J. Chem. Soc., Chem. Commun. — 1988. — № 4. — P. 532.
42. *Fahey R. C., Scheider H.-J.* Polar Addition to Olefins and Acetylenes. VI. Nonstereospecific Addition of Bromine to 1-Phenylpropene and *trans*-Anethole // J. Am. Chem. Soc. — 1968. — Vol. 90, № 16. — P. 4429–4434.
43. *Rozen Sh., Brand M.* Direct Addition of Elemental Fluorine to Double Bonds // J. Org. Chem. — 1986. — Vol. 51, № 19. — P. 3607–3611.
44. *Merritt R. F., Johnson F. A.* Direct Fluorination. Addition of Fluorine to Indenes and Acenaphthylenes // J. Org. Chem. — 1966. — Vol. 31, № 6. — P. 1859–1863.

45. Ionic reaction of Halogens with Terminal Alkenes: The Effect of Electron-Withdrawing Fluorine Substituents on the Binding of Halonium Ions / D. F. Shellhamer, J. L. Allen, R. D. Allen, D. C. Gleason, C. O. Schlosser et. al. // J. Org. Chem. — 2003. — Vol. 68, № 10. — P. 3932–3937.
46. Бородин Г. И., Шубин В. Г. Перегруппировки катионных органических σ - и π -комплексов // Успехи химии. — 1995. — Т. 64, № 7. — С. 672–703.
47. Гоноровский И. Т., Назаренко Ю. П., Некряч Е. Ф. Краткий справочник по химии. — К.: Наукова Думка, 1987. — 829 с.
48. Dewar M. J. S., Ford G. P. Relationships between Olefinic π -Complexes and Three-Membered Rings // J. Am. Chem. Soc. — 1979. — Vol. 101, № 4. — P. 783–791.
49. Berman D. W., Anicich V., Beauchamp J. L. Stabilities of Isomeric Halonium Ions $C_2H_4X^+$ ($X=Cl, Br$) by Photoionization Mass Spectrometry and Ion Cyclotron Resonance Spectroscopy. General Considerations of the Relative Stabilities of Cyclic and Acyclic Isomeric Onium Ions. // J. Am. Chem. Soc. — 1979. — Vol. 101, № 5. — P. 1239–1248.
50. Hehre W. J., Hiberty P. C. Theoretical Approaches to Rearrangements in Carbocations. I. The Haloethyl System // J. Am. Chem. Soc. — 1974. — Vol. 96, № 9. — P. 2665–2677.
51. Onium Ions. X. Structural Study of Acyclic and Cyclic Halonium Ions by Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. The Question of Intra- and Intermolecular Equilibration of Halonium Ions with Haloalkylcarbenium Ions / G. A. Olah, P. W. Westerman, E. G. Melby, Y. K. Mo // J. Am. Chem. Soc. — 1974. — Vol. 96, № 11. — P. 3565–3573.
52. Heublein G. Lösungsmiteileinflüsse auf die Stereospezifität der Bromaddition an *cis*- und *trans*-Stilben // J. Prakt. Chem. — 1966. — B. 31, № 1. — S. 84–91.
53. Rolston J. H., Yates K. Polar Additions to the Styrene and 2-Butene Systems. II. Medium Dependence of Bromination Products // J. Am. Chem. Soc. — 1969. — Vol. 91, № 6. — P. 1477–1483.
54. McManus S. P., Peterson P. E. Solvent Effects on Halonium Ion $\rightleftharpoons$ Carbonium Ion Equilibria // Tetrahedron Letters. — 1975. — № 32. — P. 2753–2756.
55. Кинетика хлорирования 1,1-дихлорэтилена в присутствии апротонных биполярных растворителей / И. В. Бодриков, А. И. Субботин, Г. А. Корчагина, З. С. Смолян // Кинетика и катализ. — 1969. — Т. 10, вып. 1. — С. 197–199.
56. Влияние растворителей на скорость присоединения брома к олефинам / Е. А. Шилов, Ю. А. Сергучев, Г. Б. Сергеев, В. В. Смирнов, В. А. Кофман // Докл. АН СССР. Сер.хим. — 1971. — Т. 197, № 5. — С. 1096–1099.
57. Bianchini R., Chiappe C. Stereoselectivity and Reversibility of Electrophilic Bromine Addition to Stilbenes in Chloroform: Influence of the Bromide-Tribromide-Pentabromide Equilibrium in the Counteranion of the Ionic Intermediates // J. Org. Chem. — 1992. — Vol. 57, № 24. — P. 6474–6478.
58. A Dynamic NMR Investigation of the Adamantylideneadamantane/ Br_2 System. Kinetic and Thermodynamic Evidence for Reversible Formation of the Bromonium Ion/ Br_n^- Pairs / G. Bellucci, R. Bianchini, C. Chiappe, R. Ambrozetti, D. Catalano, A. J. Bennet, H. Slebocka-Tilk, G. H. M. Aarts, R. S. Brown // J. Org. Chem. — 1993. — Vol. 58, № 12. — P. 3401–3406.
59. Concentration Dependence of the Steric Course of the Bromine Addition to Arylalkenes. The Case of Stilbenes / G. Bellucci, R. Bianchini, C. Chiappe, F. Marioni // J. Org. Chem. — 1990. — Vol. 55, № 13. — P. 4094–4098.
60. Electrophilic Additions to Dienes and the 1-Phenylpropenes with Pyridine-Halogen Complexes and Tribromides. Effects on Stereochemistry and Product Ratios / G. E. Heasley, J. McCall Bundy, V. L. Heasley, S. Arnold, A. Gipe, D. McKee, R. Orr, S. L. Rodgers, D. F. Shellhamer // J. Org. Chem. — 1978. — Vol. 43, № 14. — P. 2793–2799.
61. Durai Manickam M. C., Pitchumani K., Srinivasan C. Addition of Bromine to *trans*-Stilbene: Reversal of Stereoselectivity upon Cyclodextrin Complexation // Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry. — 2002. — Vol. 43. — P. 207–211.
62. Rolston J. H., Yates K. Polar Additions to the Styrene and 2-Butene Systems. III. Kinetics and Linear Free Energy Relationships // J. Am. Chem. Soc. — 1969. — Vol. 91, № 6. — P. 1483–1491.
63. Ruasse M.-F., Dubois J.-E. Electrophilic Bromination of Aromatic Conjugated Olefins. I. Evaluation of a Competitive Path Mechanism in Bromination of *Trans*-Monosubstituted Stilbenes // J. Org. Chem. — 1972. — Vol. 37, № 11. — P. 1770–1778.
64. Dubois J.-E., Ruasse M.-F. Electrophilic Bromination of Aromatic Conjugated Olefins. II. The Mechanism of Dual-Path Additions in Stilbene Bromination. Evidence from Multiple Substituent Effects for Carbonium Ion Intermediates // J. Org. Chem. — 1973. — Vol. 38, № 3. — P. 493–499.

65. *Preassociation, Free Ion, and Ion-Pair Pathways in the Electrophilic Bromination of Substituted cis- and trans-Stilbenes in Protic Solvents* / Ruasse M.-F., Lo Moro G., Galland B., Bianchini R., Chiappe C., Bellucci G. // J. Am. Chem. Soc. — 1997. — Vol. 119, № 51. — P. 12492–12502.
66. *Blumenthal M. Über Acenaphtylen* // Chem. Ber. — 1874. — Bd. 7. — S. 1092–1095.
67. *Cristol S. J., Stermitz F. R., Ramey P. S. Mechanisms of Elimination Reactions. XVII. The cis- and trans-1,2-Dichloroacenaphthenes; trans-1,2-Dibromoacenaphthene* // J. Am. Chem. Soc. — 1956. — Vol. 78, № 19. — P. 4939–4941.
68. *Campbell B. Contribution to the Study of Acenaphthylene and its Derivatives* // J. Chem. Soc. — 1915. — Vol. 107. — P. 918–921.
69. *Lasne M.-C., Masson S., Thuillier A. Chloration de Composés éthyléniques par le dichlorure d'iodobenzène. III. Stéréosélectivité des Chlorations radicalaires* // Bull. Soc. Chim. France. — 1972. — № 12. — P. 4592–4596.
70. *Соколов В. И., Троицкая Л. Л., Реутов О. А. О стереохимии электрофильного присоединения к аценафтилену* // Журн. орган. химии. — 1969. — Т. 5, вып. 1. — С. 174–175.
71. *Матве Ж., Панико Р. Курс теоретических основ органической химии.* — М.: Мир, 1975. — 556 с.
72. *Ингольд К. К. Теоретические основы органической химии.* — М.: Мир, 1973. — 1055 с.
73. *Терней А. Современная органическая химия: В 2 т.* — М.: Мир, 1981. — Т. 1. — 678 с.
74. *Анікін В. Ф., Левандовська Т. И. 1,2-Производные аценафтилена. IX. Новые данные о присоединении галогенов к аценафтилену* // Журн. орган. химии. — 1988. — Т. 24, вып. 5. — С. 1064–1070.
75. *Анікін В. Ф., Левандовська Т. И., Ганин Ю. Г. 1,2-Производные аценафтилена. III. Синтез Z-1,2-дибром-1,2-дигидроаценафтилена* // Журн. орган. химии. — 1986. — Т. 22, вып. 3. — С. 628–631.
76. *Anikin V. F., Veduta V. V., Merz A. Stereochemistry of the Addition of Bromine to Acenaphthylene Derivatives: Substituent and Solvent Effects* // Monatshefte für Chemie. — 1999. — Vol. 130, № 5. — P. 681–690.
77. *Петренко Г. П., Усаченко В. Г. О цис- и транс-изомерах 1,2,5-трибромаценафтена* // Журн. орган. химии. — 1968. — Т. 4, вып. 1. — С. 107–109.
78. *Петренко Г. П., Анікін В. Ф., Усаченко В. Г. Цис-транс-изомерия и дипольные моменты 3-галогензамещенных 1,2-дибромаценафтена* // Журн. орган. химии — 1976. — Т. 12, вып. 11. — С. 2427–2429.
79. *Геворкян А. А., Аракелян А. С., Петросян К. А. Ионно-парная версия хемо- и стереоселективности присоединения галогенов по двойной связи* // Журн. орган. химии. — 2002. — Т. 72, вып. 5. — С. 821–827.
80. *Abbasoglu R. Ab initio and DFT study of the inner mechanism and dynamic stereochemistry of electrophilic addition reaction of bromine to bisbenzotetracyclo-[6.2.2.2^{3,6}.0^{2,7}]tetradeca-4,9,11,13-tetraene* // J. Mol. Model. — 2007. — Vol. 13. — P. 1215–1220.

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

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова,
кафедра органічної хімії,
вул. Дворянська, 2, 65082, Одеса, Україна,
e-mail: vera.veduta@mail.ru

СУЧАСНІ УЯВЛЕННЯ ПРО ПРИЄДНАННЯ МОЛЕКУЛЯРНИХ ГАЛОГЕНІВ ДО ПОДВІЙНОГО КАРБОН-КАРБОНОВОГО ЗВ'ЯЗКУ

Резюме

Розглянуто сучасні підходи до інтерпретації механізму реакції приєднання молекулярних галогенів до алкенів. Показано актуальність досліджень стереохімії приєднання з метою формування більш загальної моделі електрофільного галогенування.

Ключові слова: електрофільне приєднання, стереохімія, алкени, галогени, аценафтилен

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

I. I. Mechnikov Odessa National University,
Department of Organic Chemistry,
Dvoryanskaya St. 2., Odessa, 65082, Ukraine,
e-mail: vera.veduta@mail.ru

MODERN CONCEPTION OF MOLECULAR HALOGEN ADDITION TO CARBON-CARBON DOUBLE BOND

Summary

The overview of modern mechanisms of electrophilic addition of molecular halogens to alkenes has been represented. The need of stereochemical study of this reaction has been shown.

Keywords: electrophilic addition, stereochemistry, alkenes, halogens, acenaphthylene

УДК 547.898

Л. С. Кикоть¹, А. Ю. Ляпунов²

¹Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова,
кафедра органической химии,
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082, Украина.
E-mail: kikot-leonid@yandex.ru

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

НОВЫЕ КРАУНСОДЕРЖАЩИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫЕ КЛИПСЫ НА ОСНОВЕ ДИФЕНИЛГЛИКОЛЬУРИЛА

Получены новые представители молекулярных клипс на основе дифенилгликольурила, включающие остатки дибензо-18-краун-6. По предварительным данным синтезированные вещества могут являться эффективными комплексонами по отношению к катионам металлов и/или параквату.

Ключевые слова: краун-эфир, дифенилгликольурил, дибензо-18-краун-6, молекулярная клипса, паракват.

Краун-эфиры — циклические олигомеры этиленоксида, благодаря способности устойчиво и обратимо связывать органические и неорганические катионы и нейтральные молекулы нашли широкое применение в химии и химической технологии. Также они широко используются при создании новых макроциклических “молекул-хозяев” и супрамолекулярных структур, таких как катенаны и ротаксаны [1–5]. К сожалению, классические краун-эфиры (КЭ), их производные бензокраун-эфиры (БКЭ) и дибензокраун-эфиры (ДБКЭ) обладают недостаточной избирательностью и/или комплексообразующими свойствами, что ограничивает их применение. Повысить селективность комплексообразования или устойчивость комплексов КЭ можно, направленно модифицируя структуру КЭ. Модификация КЭ введением различных заместителей позволяет не только варьировать их комплексообразующие свойства, но и объединять в одной молекуле несколько краун-эфирных фрагментов. Особое внимание среди таких рецепторов привлекают гомо- или гетеродитопные бис(краун-эфиры), в которых два полиэфирных цикла объединены различными мостиками. В этом случае наблюдается проявление кооперативного эффекта [6–8], например, при образовании “сэндвичевых” комплексов с катионами, размер которых превышает размер внутримолекулярной полости отдельного краун-эфирного цикла (рис. 1).

При образовании комплексов состава 2 : 1 (катион : бис-КЭ) средние константы устойчивости комплексов выше по сравнению с монотопными КЭ. Комплексообразующие свойства бис-КЭ существенно зависят от структурной подготовленности лиганда, в частности от природы линкера, соединяющего краун-эфирные фрагменты. Конформационно-гибкие линкеры позволяют относительно легкую подстройку субъединиц КЭ в соответствии со стерическими требованиями субстрата, что позволяет такому лиганду образовывать комплексы с широким спектром “гостей”. Однако энергетические затраты на конформационные перестройки молекулы “хозяина” могут быть весьма высоки, что уменьшает выигрыш в энергии при комплексообразовании. Напротив, конформационно-жесткие линкеры

предопределяют взаимное пространственное расположение субъединиц КЭ, в результате чего между ними формируется псевдополость. Энергетические затраты на подготовку “хозяина” к образованию комплексов в этом случае существенно меньше, что приводит к увеличению их стабильности.

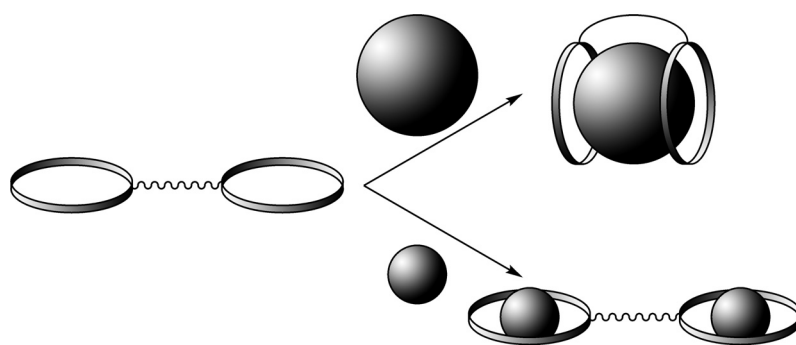
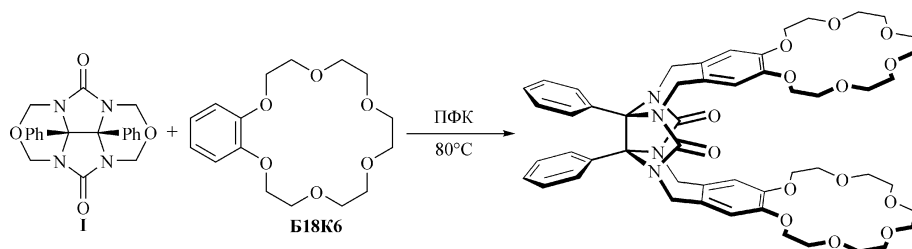


Рис. 1. Возможные схемы образования комплексов бис-КЭ

В качестве краун-эфирных фрагментов для создания бис-КЭ лучше всего подходят БКЭ, так как в реакционноспособный бензольный цикл можно легко вводить различные функциональные группы. Кроме того, между электроноизбыточным бензольным фрагментом и катионами могут возникать π – π или π –катион стэкинг-взаимодействия, что дополнительно стабилизирует образующийся комплекс.

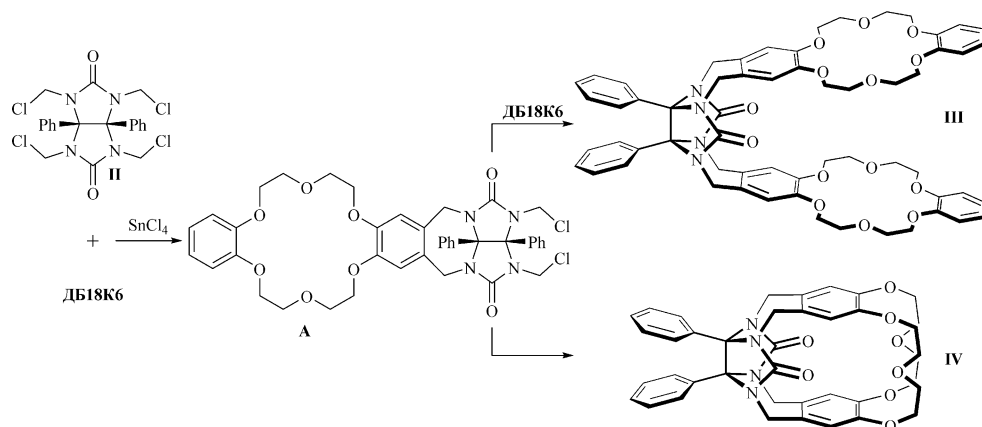
Ранее двумя независимыми коллективами авторов было показано, что использование в качестве жесткого линкера фрагмента дифенилгликольурилы должно приводить к бис-КЭ с одинаково ориентированными и пространственно близко расположенными циклами БКЭ [9, 10]. Полученные соединения образуют устойчивые комплексы с катионами щелочных металлов, а также, по данным масс-спектрометрии и ЯМР ^1H спектроскопии с производными N,N'-диметил-бипиридила (параквата).

Данное сообщение является продолжением серии работ по синтезу и изучению свойств молекулярных клипсов на основе БКЭ и дифенилгликольурилы. Введение дополнительных ароматических фрагментов в структуру “хозяина” должно увеличивать устойчивость его комплексов с электронодефицитными органическими субстратами, в частности с паракватом. Исходными краун-эфирными фрагментами для создания таких рецепторов должны служить ДБКЭ. Ранее описанные молекулярные клипсы на основе БКЭ и дифенилгликольурилы были получены по реакции Айнхорна [10] взаимодействием БКЭ и бис-эфира (I) в полифосфорной кислоте при нагревании:



По аналогии нами была предпринята попытка получить молекулярную клипсу из ДБКЭ. Однако замена БКЭ на ДБКЭ приводит к получению сложной смеси веществ, выделить целевые продукты откуда не удаётся, даже при проведении реакции в избытке ДБКЭ. Причина, вероятно, заключается в большой концентрации реагирующих веществ и высокой скорости реакции, в результате чего доминирующим процессом становится поликонденсация. Другим методом получения производных дифенилгликольурилы является взаимодействие более реакционноспособного тетрахлорида (II) с субстратом в условиях реакции Фриделя-Крафтса [9]. К преимуществам метода можно отнести возможность дозировки реагентов, что позволяет добиться нужной концентрации и стехиометрии в процессе реакции.

В качестве модельного субстрата мы использовали симметричный дибензо-18-краун-6 (ДБ18К6). Реакцию тетрахлорида (II) с 2-х кратным избытком ДБ18К6 проводили в 1,2-дихлорэтано в присутствии 8-и эквивалентов SnCl_4 . После обработки реакционной смеси продукт очищали колоночной хроматографией. Наряду с ожидаемым продуктом {1+2} присоединения (III) из реакционной массы удалось также в небольших количествах выделить продукт {1+1} присоединения (IV), образующийся при внутримолекулярной циклизации интермедиата (A):



Полученные соединения охарактеризованы методами ЯМР ^1H спектроскопии и FAB-масс-спектрометрии. В масс-спектрах эквимольных смесей (III) или (IV) с пикратами калия или натрия помимо пика молекулярного иона бис-КЭ наблюдаются пики соответствующие их комплексам состава 1 : 1 с катионом металла, что является следствием образования устойчивых комплексов [11]. При прибавлении параквата к раствору соединения (III) его окраска изменяется от бесцветной до желтой. Одновременно в электронном спектре поглощения (ЭСП) смеси соединения (III) с паракватом в ацетонитриле появляется полоса переноса заряда, в результате донорно-акцепторного взаимодействия электроноизбыточных фенильных фрагментов бис-КЭ (III) с электронодефицитным фрагментом дипиридила параквата. Ее интенсивность увеличивается с ростом мольного соотношения паракват : бис-КЭ (III) (рис. 2 а).

Появление этой полосы однозначно свидетельствует об образовании комплекса включения. Известно, что краун-эфиры с 18-и членным циклом образуют с аммониевыми катионами плоские комплексы, что позволяет по аналогии с

клипсами на основе БКЭ предположить, что в комплексе (III) и параквата молекула последнего “зажата” между двумя краун-эфирными циклами и удерживается в псевдополости за счёт диполь-зарядных и С—С взаимодействий (рис. 2 б).

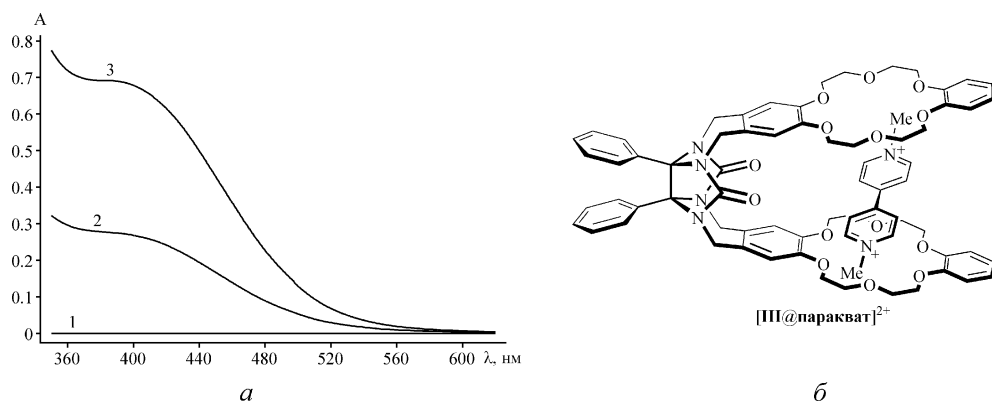


Рис. 2. ЭСП бис-КЭ (III) (1), и его смесей с паракватом в соотношениях 1 : 1 (2) и 1 : 5 (3), соответственно, в ацетонитриле (а). Предполагаемая структура комплекса бис-КЭ (III) с дикатионом параквата (б)

В ЭСП смеси соединения (IV) с паракватом полоса переноса заряда отсутствует. Вероятно, молекулярная полость в (IV) слишком мала для того, чтобы в ней мог разместиться паракват.

В заключение отметим, что нами впервые получены молекулярные клипсы на основе ДБКЭ и дифенилгликольурилы. Количественное изучение их комплексообразующих свойств является предметом наших дальнейших исследований.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ^1H регистрировали на приборе “Varian VXR-300” с рабочей частотой 300 МГц в CDCl_3 . Масс-спектры получали на масс-спектрометре VG 7070EQ (Xe, 8 кВ) в матрице 3-нитробензилового спирта. УФ спектры записывали на спектрофотометре Specord M 40. Препаративную колоночную хроматографию осуществляли на силикагеле Silica gel 60 (0,063–0,200 мм, “Acros”). Чистоту всех синтезированных веществ контролировали методом ТСХ (Sorbfil УФ-254). Температуры плавления измерены в открытых капиллярах и не исправлены. Тетрахлорид (II) синтезировали, как описано [9]. Коммерчески доступный ДБ18К6 (“Acros”) использовали без дополнительной очистки.

37b, 37c-Дифенил-6,7,9,10,13,15,18,19,21,22,29,30,32,33,36,37b,37c,38,41,42, 44,45-докосагидро-5,8,11,17,20,23,28,31,34,40,43,46-додекаокса-13a,14a,36a, 37a-тетраазабензо[10',11']циклооктадека[1',2':4,5]бензо[1,2-f]бензо[10'',11'']циклооктадека[1'',2'':4',5']бензо[1',2':5,6]азулено[2,1,8-ija]азулен-14,37-дион (III) и 26b,26c-дифенил-6,9,10,12,13,18,19,21,22,25,26b,26c-додекагидро-15,3:16,2-диметено-8,11,14,17,20,23-гексаокса-4a,5a,25a,26a-тетраазаазулено[2,1,8-ija]циклооктадека[1',2':4,5]бензо[1,2-f]азулен-5,26-дион (IV). К раствору 0,5 г (1,02 ммоль) тетрахлорида (II) и 0,756 г (2,1 ммоль) ДБ18К6 в 50 мл 1,2-дихлорэтана прибавляли 1 мл SnCl_4 (8,5 ммоль) и перемешивали смесь при комнатной температуре в атмосфере аргона 48 ч. Затем реакцию смесь кипятили 8 ч,

прибавляли 5 мл 6N HCl и кипятили ещё 1 ч. В остывшую реакционную массу прибавляли 20 мл хлороформа, отделяли органический слой, промывали 5%-ным раствором HCl, водой и сушили над MgSO_4 . Растворитель удаляли в вакууме, к остатку прибавляли 20 мл ацетонитрила, нерастворившийся осадок отфильтровывали и промывали ацетонитрилом (4×10 мл). Ацетонитрильные маточники упаривали, остаток очищали колоночной хроматографией на силикагеле в системе хлороформ : метанол 25 : 1. Получали (III) в виде белого порошка. Выход 150 мг (14%), т. пл. 239–240°C. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д., (J , Гц): 3,82–4,26 м (36H, CH_2O , NCH_2), 4,66 д (4H, NCH_2 , $J = 15,9$), 6,77 с (4H, C_6H_2), 6,80–6,91 м (8H, C_6H_4), 7,02–7,18 м (10H, C_6H_5). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 1062 (M^+ , 100), 1085 ($\text{M} + \text{Na}^+$, 30), 1101 ($\text{M} + \text{K}^+$, 10).

Осадок, полученный после фильтрования ацетонитрила, высушивали и перекристаллизовывали из толуола. Получали (IV) в виде бесцветных кристаллов. Выход 40 мг (5%), т. пл. > 350°C (разл.). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д., (J , Гц): 3,54–3,71 м (4H, CH_2O), 3,83–3,99 м (4H, CH_2O), 4,08 д (4H, NCH_2 , $J = 15,2$), 4,25–4,48 м (8H, CH_2O), 4,56 д (4H, NCH_2 , $J = 15,2$), 6,88 с (4H, C_6H_2), 7,05–7,25 м (10H, C_6H_5). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 703 ($\text{M} + \text{H}^+$, 100), 725 ($\text{M} + \text{Na}^+$, 6), 741 ($\text{M} + \text{K}^+$, 2).

Литература

1. Gokel G. W., Leevy W. M., Weber M. E. Crown ethers: sensors for ions and molecular scaffolds for materials and biological models // Chem. Rev. — 2004. — Vol. 104, № 5. — P. 2723–2750.
2. Lehn J.-M. Supramolecular Chemistry: concepts and perspectives, Wiley-VCH, Weinheim, 1995. — 281 p.
3. Steed J. W., Atwood J. L. Supramolecular chemistry. — Wiley, New York, 2000. — 745 p.
4. Supramolecular fullerene chemistry: a comprehensive study of cyclophane-type mono- and bis-crown ether conjugates of C_{70} / M. J. Fis, P. Seiler, L. A. Muslinkina, M. Badertscher, E. Pretsch, F. Diederich, R. Alvarado, L. Echegoyen, I. P. Nunez // Helv. Chim. Acta. — 2002. — Vol. 85, № 7. — P. 2009–2055.
5. Ground state equilibrium thermodynamics and switching kinetics of bistable [2]rotaxane switched in solution, polymer gels, and molecular electronic devices / J. W. Choi, A. H. Flood, D. W. Steuerman, S. Nygaard, A. B. Braunschweig, N. N. P. Moonen, B. W. Laursen, Y. Luo, E. DeIonno, A. J. Peters, J. O. Jeppesen, K. Xu, J. F. Stoddart, J. R. Heath // Chem. Eur. J. — 2006. — Vol. 12, № 2. — P. 261–279.
6. Cacciapaglia R., Di Stefano S., Mandolini L. Size-selective catalysis of ester and anilide cleavage by the dinuclear barium(II) complexes of cis- and trans-stilbenobis(18-crown-6) // J. Org. Chem. — 2002. — Vol. 67, № 2. — P. 521–525.
7. Supramolecular catalysis of ester and amide cleavage by a dinuclear barium(II) complex / R. Cacciapaglia, S. Di Stefano, E. Kelderman, L. Mandolini // Angew. Chem., Int. Ed. — 1999. — Vol. 38, № 3. — P. 348–351.
8. Hartley J. H., James T. D., Ward C. J. Synthetic receptors // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1. — 2000. — № 19. — P. 3155–3184.
9. Sijbesma R. P., Nolte R. J. M. Synthesis of concave receptors derived from diphenylglycoluril // Rec. Trav. Chem. Pays-Bas. — 1993. — V. 112. — P. 643–647.
10. Бис(бензо-18-краун-6)-4,5-илметил-1,3,4,6-дифенилгликольурил — первый представитель нового класса бис(краун-эфиров): синтез и кристаллическая структура его комплекса с пикратом натрия / Н. Г. Лукьяненко, В. Н. Пастушок, М. М. Ботошанский, М. С. Фонарь, Ю. А. Симонов // Журн. неорг. химии. — 2006. — Т. 51, № 12. — С. 2018–2025.
11. Vincenti M. Special feature: perspective. Host-guest chemistry in the mass spectrometer // J. Mass Spectrom. — 1995. — Vol. 30, № 7. — P. 925–939.

Л. С. Кікоть¹, О. Ю. Ляпунов²

¹Одеський національний університет імені І. І. Мечнікова, кафедра органічної хімії, вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082, Україна, e-mail: kikot-leonid@yandex.ru

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

НОВІ КРАУНОВІСНІ МОЛЕКУЛЯРНІ КЛІПСИ НА ОСНОВІ ДИФЕНІЛГЛІКОЛЬУРИЛУ

Резюме

Отримані нові представники молекулярних кліпс на основі дифенілглікольурилу, які включають залишки дибензо-18-краун-6. За попередніми даними синтезовані сполуки можуть бути ефективними комплексонами по відношенню до катіонів металів та/або параквату.

Ключові слова: краун-етер, дифенілглікольурил, дибензо-18-краун-6, молекулярна кліпса, паракват.

L. S. Kikot¹, A. Yu. Lyapunov²

¹Odessa I. I. Mechnikov National University, Department of Organic Chemistry, Dvoryanskaya St., 2, Odessa, 65082 Ukraine. E-mail: kikot-leonid@yandex.ru

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

NEW CROWNCONTAINING MOLECULAR CLIPS BASED ON DIPHENYLGLYCOLURIL

Summary

New molecular clips representatives based on the diphenylglycoluril which include dibenzo-18-crown-6 have been obtained. According to the preliminary data the synthesized compounds could serve as efficient complexones for metal cations and/or paraquat.

Keywords: crown ether, diphenylglycoluril, dibenzo-18-crown-6, molecular clip, paraquat.

УДК 547.979.733:615.214.22:547.891

Т. В. Павловская¹, Ю. В. Ишков¹, А. В. Мазепа², В. И. Павловский²

¹Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова,
Проблемная научно-исследовательская лаборатория синтеза
лекарственных препаратов (ПНИЛ-5),
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65026, Украина. E-mail: jvi@eurocom.od.ua

²Физико-химический институт им. А. В. Богатского НАН Украины,
Люстдорфская дорога, 86, Одесса, 65080, Украина.
E-mail: medchem_department@ukr.net

ПОРФИРИНЫ С 1,4-БЕНЗОДИАЗЕПИНОВЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ

Взаимодействием производных *мезо*-замещенных порфиринов с гидразидом 7-бром-2-оксо-5-фенил-2,3-дигидробензо[e][1,4]дiazепин-1-ил)-уксусной кислоты получен ряд новых соединений - потенциальных противоопухолевых агентов.

Ключевые слова: порфирин, синтез, 1,4-бенздиазепин, рецептор.

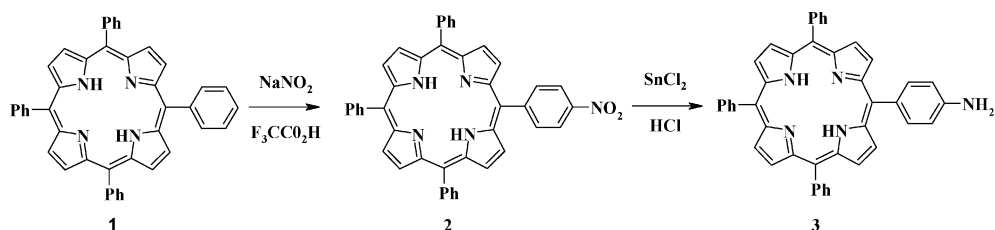
Производные порфиринов активно исследуются в настоящее время в качестве сенситизаторов для фотодинамической терапии (ФДТ) онкологических заболеваний [1]. ФДТ заключается в последовательном введении в неопластическую ткань сенситизатора, облучении ткани светом определенной длины волны с целью возбуждения молекул сенситизатора и генерации синглетного кислорода, что приводит к локальному некрозу злокачественного новообразования. Проблема улучшения качества ФДТ состоит в поиске новых, более активных и селективных сенситизаторов и способов более точной их доставки к пораженным тканям [2].

Известно, что порфирины являются эндогенными лигандами периферических бенздиазепиновых рецепторов (ПБДР) [3]. В работе [4] сообщается о значительной экспрессии ПБДР на клеточных мембранах раковых клеток. Следовательно, можно предположить, что наличие в молекуле фотосенситизатора фрагмента 1,4-бенздиазепина, обладающего сродством к ПБДР, приведет к повышению его тропности к опухолевым тканям.

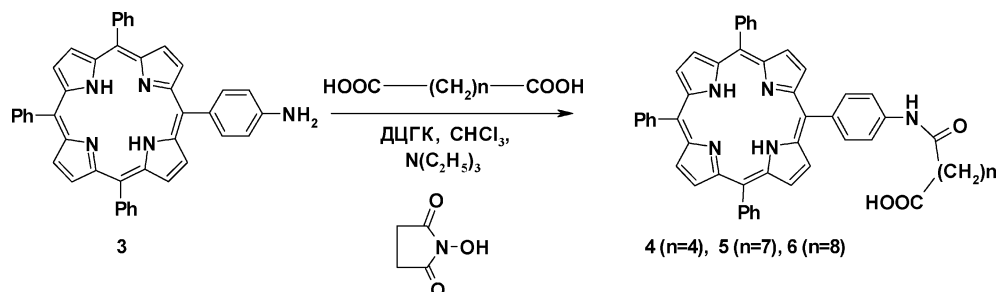
Гибридные молекулы такого типа в литературе не описаны, в связи с чем целью данной работы является получение ряда порфириновых структур, содержащих фрагмент широко используемого в медицинской практике 1-гидразинокарбонилметил-7-бром-5-фенил-1,2-дигидро-3Н-1,4-бенздиазепин-2-она — гидазепама, обладающего значительным аффинитетом к ПБДР ($K_i = 700$ нМ) [5].

В качестве исходного соединения для дальнейшей модификации был выбран *мезо*-замещенный порфирин с активной функциональной группой на периферии макроцикла — 5-(4-аминофенил),10,15,20-трифенилпорфирин (3). Этот порфирин мы получали исходя из легкодоступного тетрафенилпорфирина (ТФП) (1) [6].

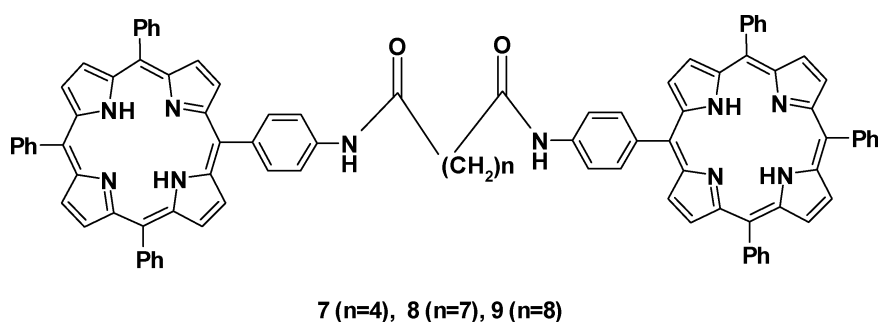
Обработка последнего нитритом натрия в трифторуксусной кислоте согласно методике [7] и восстановление образующейся смеси нитропорфиринов избытком хлорида олова в 20% соляной кислоте после хроматографического разделения на силикагеле приводило к 5-(4-аминофенил),10,15,20-трифенилпорфирину (2), с выходом 58%.



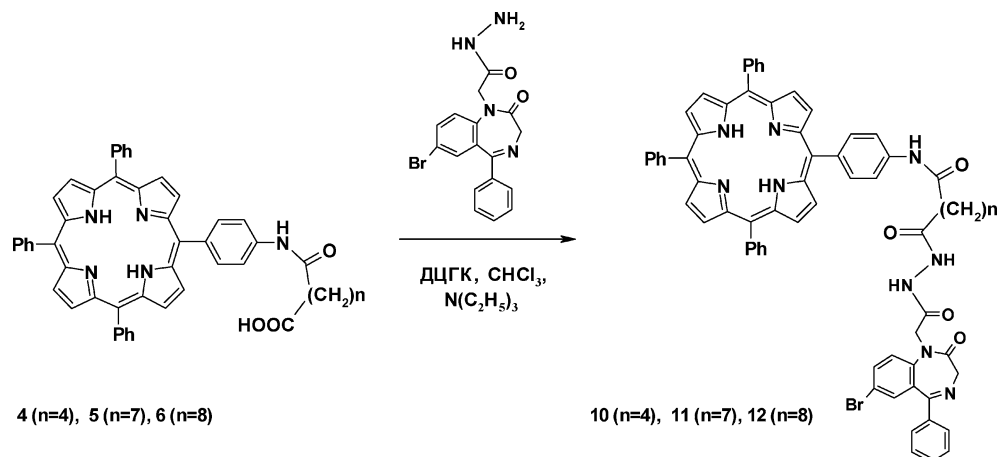
Взаимодействием аминопорфирина (3) с рядом двухосновных алифатических кислот: адипиновой, азелаиновой и себаценовой в присутствии дициклогексилкарбодиимида (ДЦГК), N-оксисукцинимид и триэтиламина в сухом хлороформе мы получали порфирины (4–6), содержащие на периферии макроцикла линкер различной длины с концевой карбоксильной группой.



Несмотря на то, что в реакцию с порфирином (3) вводили значительный избыток дикарбоновой кислоты, одновременно с целевыми порфиринами (4–6) из реакционной массы были выделены также продукты замещения по двум карбоксильным группам — димерные структуры (7–9), что очевидно обусловлено низкой растворимостью дикарбоновых кислот в хлороформе.



Порфирины (4–6) вводили в реакцию с гиазепамом в абсолютном хлороформе при комнатной температуре в присутствии ДЦГК и триэтиламина. Контроль за ходом реакции осуществляли при помощи ТСХ, при комнатной температуре реакция обычно завершалась через 20–30 часов. Выделение порфиринов (10–12) проводили при помощи колоночной хроматографии на силикагеле.



Наибольший выход целевого продукта мы наблюдали в случае порфирина с азелаиновым линкером (11), в то же время увеличение углеродной цепочки на 1 углеродный атом (соединение 12) приводило к неожиданному снижению выхода и трудностям с выделением конечного продукта.

Строение синтезированных порфиринов (3–12) подтверждали при помощи ПМР и электронной спектроскопии и масс-спектрометрии. Так, электронные спектры подтверждали наличие порфиринового цикла в соединениях (3–12), а длина углеводородной цепочки и наличие 1,4-бензодиазепинового цикла не оказывали на них существенного влияния. В ПМР спектрах (3–12) мы наблюдали сигналы всех групп протонов, характерных для данных соединений, причем сигналы фенильных протонов ТФП и ароматических протонов 1,4-бензодиазепиновой части молекул (10–12) давали достаточно сложную картину. Молекулярная масса продуктов (3–12) была подтверждена наличием соответствующих молекулярных ионов в масс-спектрах этих соединений.

Таким образом, нами впервые получены производные порфиринов, содержащие в своей структуре фрагмент 1,4-бензодиазепина.

Экспериментальная часть

Спектры ПМР измеряли на спектрометре DPX-300 фирмы «Brucker» с рабочей частотой 300.13 МГц, внутренний стандарт — ТМС, растворитель CDCl_3 . Масс-спектры FAB записаны на приборе VC 7070 EQ. Десорбция ионов осуществлялась пучком атомов ксенона с энергией 8 кВ из матрицы, которая является раствором исследуемого соединения в 3-нитробензиловом спирте. Точные массы молекулярных ионов определялись при разрешающей способности масс-спектрометра 10000. Электронные спектры поглощения записаны на спектрофотометре Specord M-40 в CHCl_3 (с 10^{-5} моль/л). ТСХ осуществляли на пластинках Silufol UV-254. Для колоночной хроматографии использовали силикагель L 40/100. ТФП (1) получали, как описано в работе [6].

5-(4-аминофенил),10,15,20-трифенилпорфирин (3). К раствору 2,017 г ($3,29 \cdot 10^{-3}$ моль) тетрафенилпорфирина (1) в 90 мл трифторуксусной кислоты при перемешивании и комнатной температуре добавляли 0,445 г ($6,44 \cdot 10^{-3}$ моль) нитрита натрия. Смесь перемешивали 3 мин, затем выливали в 1000 мл воды и

нейтрализовали раствором 50 г NaOH в 250 мл воды, причем цвет раствора изменялся от грязно-зеленого до красно-коричневого. Выпавший осадок отфильтровывали, сушили на воздухе, растворяли в минимальном количестве хлороформа и фильтровали через слой окиси алюминия (3 см). Хлороформ отгоняли досуха на водяной бане.

К остатку добавляли 250 мл 20% соляной кислоты, 4,095 г ($1,90 \cdot 10^{-2}$ моль) дигидрата двуххлористого олова. Смесь кипятили в атмосфере азота на масляной бане (140–150°C) с обратным холодильником в течение 1,5 ч, охлаждали, выпавший осадок темно-зеленого цвета отфильтровывали, промывали концентрированной HCl (2×15 мл) и 100 мл дистиллированной воды. Соль аминопорфирина (3) на фильтре промывали 10% раствором аммиака до перехода соли в свободное основание (при этом цвет менялся от буро-зеленого до темно-фиолетового), сушили на воздухе, растворяли в минимальном количестве хлороформа, фильтровали через слой окиси алюминия (3 см), хлороформ упаривали досуха, остаток растворяли в минимальном количестве бензола (35–40 мл) и вносили в колонку с силикагелем (3×25 см). Элюент — бензол. Фракции элюата, содержащие чистый аминопорфирин (3) объединяли, упаривали на роторном испарителе досуха и кристаллизовали из смеси хлороформ-метанол, 1 : 5. Выход 1,112 г (58,7%). R_f 0,31 (толуол). ПМР спектр (δ , м. д.): 8,962 с (2H, β -пиррольн.); 8,842 с (6H, β -пиррольн.); 8,203 м (6H, *o*-фенил.); 7,983 д (2H, *o*-фенил.); 7,752 м (9H, *m,n*-фенил.); 7,075 д (2H, *m*-фенил.); 4,025 с (2H, NH₂); –2,745 уш. с (2H, NH). Электронный спектр, $\lambda_{\text{макс}}$ (lg ϵ): 418 (5,49), 514 (4,43), 551 (4,30), 589 (4,19), 646 (4,05). Масс-спектр, m/z : (M+1) 630,770.

5-[4-(10,15,20-Трифенилпорфирин-5-ил)фенилкарбамоил]пентановая кислота (4). Смесь 0,400 г ($6,35 \cdot 10^{-4}$ моль) аминопорфирина (3), 0,430 г ($3,73 \cdot 10^{-3}$ моль) N-оксисукцинимид, 0,394 г ($1,91 \cdot 10^{-3}$ моль) дициклогексилкарбодиимид, 0,930 г ($6,36 \cdot 10^{-3}$ моль) адипиновой кислоты, 2,16 мл ($1,55 \cdot 10^{-2}$ моль) триэтиламина в 8 мл абсолютного хлороформа перемешивали при комнатной температуре в течение 30 ч. Затем растворитель отгоняли на роторном испарителе, остаток промывали на фильтре кипящей водой (3×300 мл), сушили на воздухе и растворяли в минимальном количестве хлороформа. Раствор помещали в колонку с силикагелем (2×25 см) и элюировали чистым хлороформом. Первым из колонки вымывался неиндетифицируемая смесь порфириновых продуктов. Далее колонка элюировалась системой хлороформ-ацетон, 10 : 1, с помощью этой системы из колонки вымывали димер — 1,6-бис-[4-(10,15,20-трифенилпорфирин-5-ил)фенил]амид гександиовой кислоты (7). Выход — 0,168 г (38,6%). R_f 0,42 (хлороформ-ацетон, 5 : 1). Электронный спектр, $\lambda_{\text{макс}}$ (lg ϵ): 422 (5,34), 516 (4,36), 554 (4,13), 589 (3,87), 653 (3,81). Масс-спектр, m/z : (M+1) 1370,660. Кислоту (4) вымывали из колонки третьей при элюировании смесью метанол-ацетон-хлороформ, 3 : 5 : 20. Растворитель упаривали, остаток кристаллизовали из смеси хлороформ-метанол, 1 : 5. Выход 0,117 г (24,3%). R_f 0,18 (хлороформ-метанол-ацетон, 10 : 2 : 3). ПМР спектр (δ , м. д.): 11,532 уш. с (1H, COOH); 8,937 с (2H, β -пиррольн.); 8,852 с (6H, β -пиррольн.); 8,147 м (6H, *o*-фенил.); 7,932 д (2H, *o*-фенил.); 7,742 м (9H, *m,n*-фенил.); 7,293 д (2H, *m*-фенил.); 6,432 с (1H, NH); 2,473 т, 2,321 т (4H, CH₂-CO); 1,733 м, 1,518 м (4H, CH₂); –2,543 уш. с (2H, NH). Электронный спектр, $\lambda_{\text{макс}}$ (lg ϵ): 419 (5,23), 514 (4,32), 552 (4,12), 587 (3,89), 651 (3,77). Масс-спектр, m/z : (M+1) 758,900.

5-[4-(10,15,20-Трифенилпорфирин-5-ил)фенилкарбамоил]октановая кислота (5). Получали аналогично соединению (4) из 0,400 г ($6,35 \cdot 10^{-4}$ моль) аминопор-

фирина (3), 0,430 г ($3,73 \cdot 10^{-3}$ моль) N-оксисукцинимид, 0,394 г ($1,91 \cdot 10^{-3}$ моль) дициклогексилкарбодиимид, 0,930 г ($6,36 \cdot 10^{-3}$ моль) азелаиновой кислоты, 2,16 мл ($1,55 \cdot 10^{-2}$ моль) триэтиламина в 8 мл абсолютного хлороформа. Выход димера (8) (1,9-бис-[4-(10,15,20-трифенилпорфирин-5-ил)фенил]амид нонанандиовой кислоты) — 0,118 г (26,3%). R_f 0,48 (хлороформ-ацетон, 5 : 1). Электронный спектр, $\lambda_{\text{макс}}$ (lg ϵ): 422 (5,34), 516 (4,36), 554 (4,13), 589 (3,87), 653 (3,81). Масс-спектр, m/z: (M+1) 1412,740. Выход продукта (5) 0,179 г (35,3%). R_f 0,21 (хлороформ-метанол-ацетон, 10 : 2 : 3). ПМР спектр (δ , м. д.): 11,673 уш. с (1H, COOH); 8,923 с (2H, β -пиррольн.); 8,834 с (6H, β -пиррольн.); 8,232 м (6H, *o*-фенил.); 7,886 д (2H, *o*-фенил.); 7,723 м (9H, *m,n*-фенил.); 7,276 д (2H, *m*-фенил.); 6,541 с (1H, NH); 2,481 т, 2,442 т (4H, $\text{CH}_2\text{-CO}$); 1,687 м, 1,549 м (4H, CH_2); 1,337 с (6H, CH_2); -2,543 уш. с (2H, NH). Электронный спектр, $\lambda_{\text{макс}}$ (lg ϵ): 418 (5,18), 515 (4,21), 554 (4,02), 589 (3,83), 650 (3,56). Масс-спектр, m/z: (M+1) 800,980.

5-[4-(10,15,20-трифенилпорфирин-5-ил)фенилкарбамоил]нонановая кислота (6). Получали аналогично соединению (4) из 0,400 г ($6,35 \cdot 10^{-4}$ моль) аминокпорфирина (3), 0,430 г ($3,73 \cdot 10^{-3}$ моль) N-оксисукцинимид, 0,394 г ($1,91 \cdot 10^{-3}$ моль) дициклогексилкарбодиимид, 0,930 г ($6,36 \cdot 10^{-3}$ моль) себаценовой кислоты, 2,16 мл ($1,55 \cdot 10^{-2}$ моль) триэтиламина в 8 мл абсолютного хлороформа. Выход димера (9) (1,10-бис-[4-(10,15,20-трифенилпорфирин-5-ил)фенил]амид декандиовой кислоты) — 0,165 г (36,4%). R_f 0,49 (хлф-ацетон-, 5 : 1). Электронный спектр, $\lambda_{\text{макс}}$ (lg ϵ): 420 (5,29), 517 (4,35), 554 (4,11), 590 (3,82), 650 (3,83). Масс-спектр, m/z: (M+1) 1426,760. Выход продукта (6) 0,111 г (21,6%). R_f 0,22 (хлороформ-метанол-ацетон, 10 : 2 : 3). ПМР спектр (δ , м. д.): 11,735 уш. с (1H, COOH); 8,902 с (2H, β -пиррольн.); 8,815 с (6H, β -пиррольн.); 8,203 м (6H, *o*-фенил.); 7,912 д (2H, *o*-фенил.); 7,734 м (9H, *m,n*-фенил.); 7,288 д (2H, *m*-фенил.); 6,473 с (1H, NH); 2,473 т, 2,413 т (4H, $\text{CH}_2\text{-CO}$); 1,625 м, 1,588 м (4H, CH_2); 1,317 с (8H, CH_2); -2,504 уш. с (2H, NH). Электронный спектр, $\lambda_{\text{макс}}$ (lg ϵ): 420 (5,09), 519 (4,18), 555 (4,07), 591 (3,78), 652 (3,48). Масс-спектр, m/z: (M+1) 815,010.

5-{N'-[2-(7-Бром-2-оксо-5-фенил-2,3-дигидробензо[e][1,4]дiazепин-1-ил)ацетил]гидразинокaрбонил}пeнтaнoвoй кислоты [4-(10,15,20-трифенилпорфирин-5-ил)фенил]амид (10). Смесь 0,200 г ($2,64 \cdot 10^{-4}$ моль) порфирина-кислоты (4), 0,217 г ($1,89 \cdot 10^{-3}$ моль) N-оксисукцинимид, 0,325 г ($1,56 \cdot 10^{-3}$ моль) дициклогексилкарбодиимид, 0,409 г ($1,06 \cdot 10^{-3}$ моль) 1-гидразинокaрбонилметил-7-бром-5-фенил-1,2-дигидро-3H-1,4-бенздиазепин-2-она и 0,2 мл ($1,44 \cdot 10^{-3}$ моль) триэтиламина в 6 мл абсолютного хлороформа перемешивали при комнатной температуре в атмосфере азота в течение 4 дней. Затем растворитель упаривали на ротонном испарителе, остаток промывали горячей водой (3×100 мл), сушили на воздухе, растворяли в минимальном количестве хлороформа и помещали в колонку с силикагелем (2×25 см). Элюировали сначала чистым хлороформом, затем смесью метанол:ацетон:хлороформ, 3 : 5 : 20. Первой из колонки вымывалась небольшая фракция, содержащая ряд неидентифицированных порфириновых продуктов. Вторая фракция представляла собой непрореагировавшую кислоту (4). Выход 0,031 г (15,7%).

Элюат, содержащий третью основную фракцию — продукт (10) — объединяли, упаривали на ротонном испарителе и кристаллизовали из смеси хлороформ-изопропанол, 1 : 5. Выход 0,106 г (35,6%). R_f 0,09 (хлороформ-метанол-ацетон, 10 : 3 : 2). ПМР спектр (δ , м. д.): 9,273 с (2H, NH гидразид.); 8,920 с (2H, β -пиррольн.); 8,809 с (6H, β -пиррольн.); 8,211 м (6H, *o*-фенил.); 7,921 д (2H, *o*-фенил.); 7,854–7,275 м (19H, ароматич.); 6,452 с (1H, NH амид); 4,84–4,36 м (2H,

CH₂-дiazепин.); 4,16 с (2Н, N-CH₂-CO экзоцикл.); 2,468 т, 2,419 т (4Н, CH₂-CO); 1,618 м, 1,573 м (4Н, CH₂); -2,484 уш. с (2Н, NH внутр.). Электронный спектр, $\lambda_{\text{макс}}$ (lg ϵ): 422 (5,02), 522 (4,21), 552 (4,01), 589 (3,65), 654 (3,37). Масс-спектр, m/z: (M+1) 1128,120.

5-{N'-[2-(7-Бром-2-оксо-5-фенил-2,3-дигидробензо[e][1,4]дiazепин-1-ил)ацетил]гидразинокaрбонил}октановой кислоты [4-(10,15,20-трифенил-порфирин-5-ил)фенил]амид (11). Получали аналогично соединению (10) из 0,264 г (3,30·10⁻⁴ моль) порфирина-кислоты (5), 0,272 г (2,36·10⁻³ моль) N-оксисукцинимид, 0,243 г (1,17·10⁻³ моль) дициклогексилкарбодиимида, 0,336 г (8,68·10⁻⁴ моль) 1-гидразинокaрбонилметил-7-бром-5-фенил-1,2-дигидро-3Н-1,4-бензодiazепин-2-она и 0,3 мл (2,16·10⁻³ моль) триэтиламина в 6 мл абсолютно-го хлороформа. Выход исходной кислоты (5) 0,023 г (8,7%).

Выход продукта (11) 0,236 г (61,3%). R_f 0,12 (смесью метанол:ацетон:хлороформ, 3 : 5 : 20.). ПМР спектр (δ , м. д.): 9,233 с (2Н, NH гидразид.); 8,914 с (2Н, β -пиррольн.); 8,804 с (6Н, β -пиррольн.); 8,207 м (6Н, *o*-фенил.); 7,918 д (2Н, *o*-фенил.); 7,863–7,268 м (19Н, ароматич.); 6,461 с (1Н, NH амид.); 4,79–4,32 м (2Н, CH₂-diazепин.); 4,19 с (2Н, N-CH₂-CO экзоцикл.); 2,471 т, 2,410 т (4Н, CH₂-CO); 1,619 м, 1,590 м (4Н, CH₂); 1,304 с (6Н, CH₂); -2,494 уш. с (2Н, NH внутр.). Электронный спектр, $\lambda_{\text{макс}}$ (lg ϵ): 420 (5,06), 524 (4,18), 550 (4,11), 588 (3,72), 651 (3,51). Масс-спектр, m/z: (M+1) 1170,200.

5-{N'-[2-(7-Бром-2-оксо-5-фенил-2,3-дигидробензо[e][1,4]дiazепин-1-ил)ацетил]гидразинокaрбонил}нонановой кислоты [4-(10,15,20-трифенил-порфирин-5-ил)фенил]амид (12). Получали аналогично соединению (10) из 0,301 г (3,69·10⁻⁴ моль) порфирина-кислоты (6), 0,203 г (1,76·10⁻³ моль) N-оксисукцинимид, 0,243 г (1,17·10⁻³ моль) дициклогексилкарбодиимида, 0,301 г (7,77·10⁻⁴ моль) 1-гидразинокaрбонилметил-7-бром-5-фенил-1,2-дигидро-3Н-1,4-бензодiazепин-2-она и 0,3 мл (2,16·10⁻³ моль) триэтиламина в 7 мл абсолютно-го хлороформа. Выход исходной кислоты (6) 0,083 г (27,7%).

Выход продукта (12) 0,067 г (15,3%). R_f 0,12 (метанол:ацетон:хлороформ, 3 : 5 : 20.). ПМР спектр (δ , м. д.): 9,295 с (2Н, NH гидразид.); 8,893 с (2Н, β -пиррольн.); 8,793 с (6Н, β -пиррольн.); 8,212 м (6Н, *o*-фенил.); 7,904 д (2Н, *o*-фенил.); 7,872–7,253 м (19Н, ароматич.); 6,448 с (1Н, NH амид.); 4,86–4,30 м (2Н, CH₂-diazепин.); 4,22 с (2Н, N-CH₂-CO экзоцикл.); 2,461 т, 2,389 т (4Н, CH₂-CO); 1,608 м, 1,594 м (4Н, CH₂); 1,297 с (8Н, CH₂); -2,498 уш. с (2Н, NH внутр.). Электронный спектр, $\lambda_{\text{макс}}$ (lg ϵ): 421 (5,00), 522 (4,13), 551 (4,13), 587 (3,75), 652 (3,49). Масс-спектр, m/z: (M+1) 1184,230.

Литература

1. Pandey R. K., Zheng G. Porphyrin as photosensitizers in photodynamic therapy. In: The Porphyrin Handbook. Applications: Past, Present and Future. Eds: Kadish K. M., Smith K. M., Guillard R. // Academic Press: San Diego, CA, 2000. - Vol. 6. - P. 157–230.
2. Design and photophysical properties of new RGD targeted tetraphenylchlorins and porphyrins / M. Boisbrun, R. Vanderesse, P. Engrand, A. Olié, S. Hupont, J.-B. Regnouf-de-Vains, C. Frochot // Tetrahedron. - 2008. - Vol. 64, № 16. - P. 3494–3504.
3. Galiegue S., Tinel N., Casellas P. The peripheral benzodiazepine receptor: a promising therapeutic drug target // Curr. Med. Chem. - 2003 - Vol. 10, № 16. - P. 1563–1572.
4. Expression of peripheral-type benzodiazepine receptor and diazepam binding inhibitor in human astrocytomas: relationship to cell proliferation / H. Miettinen, J. Kononen, H. Haapasalo, P. Helen, P. Sallinen, T. Harjuntausta et al. // Cancer Res. - 1995. - Vol. 55, № 14. - P. 2691–2695.

5. Андронати С. А., Воронина Т. А., Головенко Н. Я. и др. Гидазепам. — К.: Наукова думка, 1992. — 200 с.
6. A simplified synthesis for meso-tetraphenylporphin / A. D. Adler, F. R. Longo, J. D. Finarelli, J. Goldmacher, J. Assour, L. Korsakoff // J. Org. Chem. — 1967. — Vol. 32, № 2. — P. 476.
7. Synthesis and reactions of meso-(p-nitrophenyl)porphyrins / R. Luguia, L. Jaquinod, F. R. Fronczek, M. G. H. Vicente, K. M. Smith // Tetrahedron. — 2004. — Vol. 60, № 12. — P. 2757–2763.

Т. В. Павловська¹, Ю. В. Ішков¹, О. В. Мазепа², В. І. Павловський²

¹Одеський національний університет імені І. І. Мечникова,
Проблемна науково-дослідна лабораторія синтезу лікарських препаратів (ПНДЛ-5),
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082, Україна. E-mail: jvi@eurocom.od.ua

²Фізико-хімічний інститут ім. О. В. Богатського НАН України,
Люстдорфська дорога, 86, Одеса, 65080, Україна.
E-mail: medchem_department@ukr.net

ПОРФИРИНИ З 1,4-БЕНЗОДІАЗЕПІНОВИМИ ЗАМІСНИКАМИ

Резюме

Взаємодією похідних мезо-заміщених порфіринів з гідразидом 7-бром-2-оксо-5-феніл-2,3-дигідробензо[е][1,4]діазепін-1-іл)-оцтової кислоти отримана низка нових сполук — потенційних протипухлинних агентів.

Ключові слова: порфірин, синтез, 1,4-бензодіазепін, рецептор.

T. V. Pavlovskaya¹, Yu. V. Ishkov¹, A. V. Mazepa², V. I. Pavlovsky²

¹I. I. Mechnikov Odessa National University, Research Laboratory of Drug Design (PNIL-5),
Ukraine, Odessa, 65082, Dvorjanskaja Str., 2,
E-mail: jvi@eurocom.od.ua

²A. V. Bogatsky Physico-Chemical Institute of the NAS of Ukraine,
Lyustdorskaya dor., 86, Odessa, 65080, Ukraine,
E-mail: medchem_department@ukr.net

PORPHYRINS WITH 1,4-BENZODIAZEPINE SUBSTITUENTS

Summary

The interaction of the derivatives of meso-substituted porphyrins with Взаємодією похідних мезо-заміщених порфіринів з гідразидом 7-bromo-2-oxo-5-phenyl-2,3-dihydrobenzo[e][1,4]diazepin-1-yl)-acetic acid hydrazide lead to range of new compounds — potential antitumor agents.

Keywords: porphyrins, synthesis, 1,4-benzodiazepines, receptors.

УДК 541.138

А. Д. Андреев, Л. И. Короленко, И. А. Кузнецова

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

ЭНТАЛЬПИЙНЫЙ И ЭНТРОПИЙНЫЙ ФАКТОРЫ И ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ТРОЙНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СПЛАВОВ Ni-Cr-Zn

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

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

Цель работы — установление связи термодинамических факторов (энтропии образования никеля, хрома и цинка, энтальпии образования NiO, Cr₂O₃ и ZnO и их энергии Гиббса), с электрокаталитической активностью тройных дисперсных сплавов никель-хром-цинк в процессе электровосстановления кислорода.

Сплавы Ni-Cr-Zn были получены по методике [1]. Никель и хром, также как никель и цинк образуют твердые растворы. При этом Ni имеет гранецентрированную кубическую (ГЦК) кристаллическую решетку, цинк — гексагональную (ГЕК), а хром — объемноцентрированную кубическую (ОЦК) [2]. Вследствие этого цинк 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 цинка воздействие третьего компонента в сплаве на его каталитическую активность. Содержание хрома в сплавах было неизменным и равнялось 6 массовым долям в %. Так как цинк образует твердые растворы на основе никеля в небольшом интервале концентраций [3], поэтому в исследуемых сплавах его содержание варьировали от 5 до 30 массовых %.

Сплавы никель-хром-цинк, используемые в качестве катализаторов электровосстановления кислорода, были исследованы методом суспензионного кислородного полуэлемента [4]. Это позволило выявить влияние содержания цинка на электрокаталитическую активность тройных сплавов и определить его оптимальное содержание.

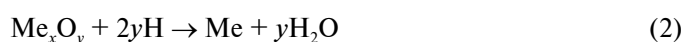
Исследования проводили в электрохимической ячейке в растворе гидроксида калия с концентрацией 0,1 моль/л при барботаже кислорода. Объем раствора в ячейке был равен 0,07 л, масса катализатора — 1 г. Катализатор перемешивали на магнитной мешалке. Рабочим электродом служила платиновая пластинка площадью 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 электрокаталитическую активность этих сплавов. Сплав с содержанием цинка, с его массовой долей равной 10%, имеет наибольшую электрокаталитическую активность (табл. 1).

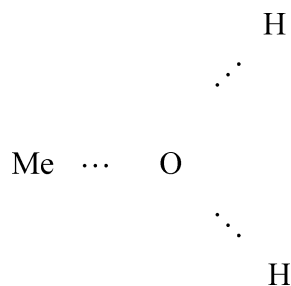
Таблица 1
Зависимость электрокаталитической активности сплавов никель-хром-цинк от содержания цинка

№ сплава	1	2	3	4	5	6
Содержание цинка в сплаве, масс. %	5	10	15	20	25	30
Активность на 1 г сплава, А·10 ⁶	200	310	230	125	90	80

Согласно термодинамическим принципам подбора катализатора он должен химически взаимодействовать хотя бы с одним из компонентов реакции [5]. Процесс катализа реакции: $\text{H}_2 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ на поверхности металла можно рассматривать в общем случае следующим образом:



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



Сравнивая физические характеристики никеля, хром и цинка, следует отметить, что цинк отличается и от никеля и от хрома практически по всем приведенным физическим характеристикам [2, 6] (табл. 2).

Поэтому введение его в тройной сплав усиливает дефектность кристаллической структуры никеля, обусловленную наличием хрома, увеличивает адсорбционную способность поверхности сплавов, что способствует их каталитической активности. Это также должно отразиться на термодинамических свойствах сплава. Среди металлов, входящих в состав сплава, цинк имеет наибольшую стандартную энтропию образования [2]: $S_f^\circ(\text{Ni}) = 29,86 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$, $S_f^\circ(\text{Cr}) = 23,76 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$, $S_f^\circ(\text{Zn}) = 41,59 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$. Из-за этого при добавлении цинка в сплав увеличивается энтропия тройной системы. Вследствие чего тройная сис-

тема становится более реакционноспособной, что подтверждается значениями ΔS° , ΔH° и ΔG° химических реакций (1) и (2):

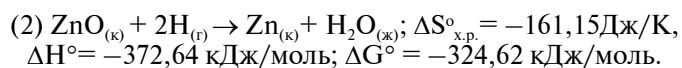
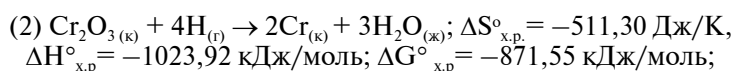
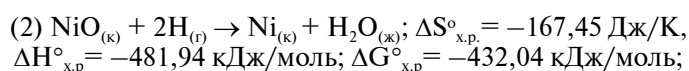
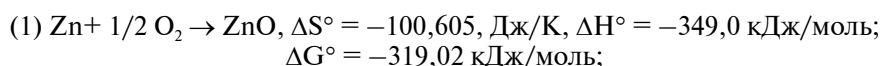
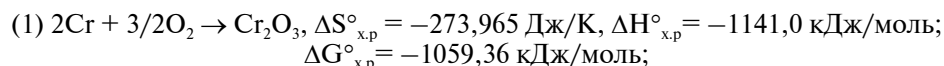
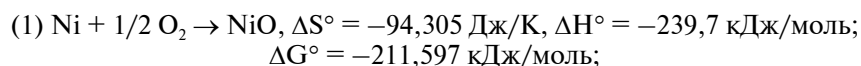


Таблица 2

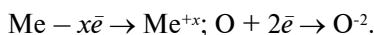
Некоторые физические характеристики компонентов сплава Ni-Cr-Zn

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
Zn	ГЕК	0,266	0,137	9,394	1,6	130	4,24

Так как содержание хрома в изучаемых сплавах неизменно, рассмотрим влияние термодинамических факторов только в реакциях с участием никеля и цинка. По изменению энтропии в реакции (1) и (2) можно сделать вывод, что в присутствии цинка энтропийный фактор способствует реакции (2) в большей степени (наблюдается наименьшая убыль энтропии в случае цинка) и практически не оказывает влияние на реакцию (1) (изменения энтропии практически одинаковы в реакциях с Ni и Zn). Энтальпийный фактор в реакциях (1) благоприятствует образованию оксида цинка в большей степени, чем оксидов никеля. Значения энергии Гиббса в реакциях (1) показывают, что более термодинамически вероятна реакция с цинком, чем с никелем. Но в реакциях (2) энтальпийный и энтропийный факторы благоприятствуют образованию Ni, что также подтверждается значениями энергии Гиббса в этих реакциях (наименьшее значение ΔG° реакции в случае с Ni). Вследствие этого должен наблюдаться максимум активности

тройного сплава при изменении концентрации цинка, что согласуется с экспериментальными данными.

Наличие максимума электрокаталитической активности сплавов при изменении содержания цинка 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 Zn, являющихся компонентами тройного дисперсного сплава, в этом процессе наиболее активно принимают участие атомы хрома и никеля: они имеют меньшее значение энергии ионизации, чем цинк (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 Zn (см. табл. 2). Поэтому дальнейшее повышение содержания цинка в сплаве тормозит протекание окислительно-восстановительных реакций (1) и (2) и снижает электрокаталитическую активность сплава.

Таким образом, учитывая, что концентрация хрома в сплаве была неизменной, с увеличением содержания цинка в нём термодинамические факторы способствуют ускорению реакции (1) и замедлению реакции (2), что подтверждается соответствующими значениями ΔG реакции (1) и (2). Воздействие электронного фактора замедляет реакции (1) и (2) при увеличении содержания в сплаве цинка. Как при отдаче электронов металлами, то есть при образовании поверхностных оксидов, так и при приёме электронов, то есть при восстановлении соответствующих оксидов, этот процесс осуществляется эффективнее в случае Ni (подтверждение значениями энергии ионизации и электроотрицательности).

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

Литература

1. А.с. СССР № 1769655 МКИ Н 01 4/90 Катализатор кислородного электрода топливного элемента / А. Н. Софронков, Э. Н. Первый, А. Д. Андреянов (СССР) — №4866840; Заявл. 05.07.90.; Опубл. 15.06.92.
2. *Краткий справочник по химии* / И. Т. Горюновский, Ю. П. Назаренко, Е. Ф. Некряч. — К.: Наукова думка, 1987. — 829 с.
3. *Барабаш О. М., Коваль Ю. Н.* Структура и свойства металлов и сплавов. Справочник. — К.: Наукова думка, 1986. — 598 с.
4. *Легенченко И. А., Первый Э. Н., Семизорова Н. Ф.* Исследование ионизации водорода методом суспензионного полуэлемента // *Электрохимия*. — 1975. — 11, вып. 6. — С. 929–933.
5. *Сокольский Д. В., Друзь В. А.* Введение в теорию гетерогенного катализа. — М.: Высшая школа, 1981. — 215 с.
6. *Физические величины: Справочник* / А. П. Бабичев, Н. А. Бабушкина, А. М. Братковский и др.; Под ред. И. С. Григорьевой, Е. З. Мейлихова. — М.: Энергоатомиздат, 1991. — 1232 с.

О. Д. Андріянов, Л. І. Короленко, І. О. Кузнєцова

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

ЕНТАЛЬПІЙНИЙ ТА ЕНТРОПІЙНИЙ ЧИННИКИ ТА ЕЛЕКТРОКАТАЛІТИЧНА АКТИВНІСТЬ ПОТРІЙНИХ ДИСПЕРСНИХ СПЛАВІВ Ni-Cr-Zn

Резюме

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

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

A. D. Andreyanov, L. I. Korolenko, I. A. Kuznyetsova

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

THE ENTHALPY AND THE ENTROPY FACTORS AND THE ELECTROCATALYTIC ACTIVITY OF THE TRIPLE DISPERSED Ni-Cr-Zn ALLOYS

Summary

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

Keywords: alloys Ni-Cr-Zn, the electrocatalytic activity, enthalpy factor, entropy factor, Gibbs energy, electronic factor.

УДК 542.924-546.215:546.3-386

Т. В. Кокшарова, И. С. Гриценко

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

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ НИКОТИНАМИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ВАЛЕРАТОВ И БЕНЗОАТОВ 3d-МЕТАЛЛОВ В РАЗЛОЖЕНИИ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА

Исследована каталитическая активность никотинамидных комплексов валератов и бензоатов железа(II), кобальта(II), никеля(II), меди(II) и цинка(II) в разложении пероксида водорода. Определено влияние на каталитическую активность комплексов природы металла-комплексобразователя и ацидолиганда и стехиометрии комплекса.

Ключевые слова: никотинамид, пероксид водорода, валерат, бензоат

Накопление пероксида водорода в чрезмерных для организма концентрациях может быть как следствием, так и причиной многих заболеваний и патологических состояний [1]. Поэтому представляет интерес изучение разложения пероксида водорода в присутствии веществ, являющихся производными биоактивных органических веществ. Никотинамид (витамин РР) играет важную роль в жизнедеятельности живого организма, предохраняя его от пеллагры. Витамин РР входит в состав двух коферментов (козимазы и кодегидразы) [2].

Цель настоящей работы – исследование каталитических свойств никотинамидных комплексов валератов и бензоатов железа(II), кобальта(II), никеля(II), меди(II) и цинка(II) в разложении пероксида водорода.

Материалы и методы исследования

В качестве исходных реагентов для синтеза координационных соединений использовались $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ZnCl_2 , валериановая кислота, бензойная кислота, NaOH , никотинамид (L) марки «ч. д. а.» и пероксид водорода марки «х.ч.», исходную концентрацию которого определяли методом перманганатометрии [3].

Разложение пероксида водорода осуществляли в нейтральной среде при температурах 20, 30 и 40 °C и начальной концентрации H_2O_2 1.5% (мас.), общий объем раствора 10 мл. Масса катализатора во всех случаях составляла 0,1 г, навеска полностью растворялась. Каталитическую активность образцов определяли по изменению объема выделившегося кислорода.

Синтез исследуемых в качестве катализаторов разложения пероксида водорода соединений, результаты их элементного анализа и исследования методами рентгеноструктурного анализа, ИК-спектроскопии, спектроскопии диффузного отражения и термогравиметрии описаны в работах [4–7].

Результаты исследования и их анализ

Состав координационных соединений 3d-металлов с никотинамидом соответствует формулам $\text{ML}_n(\text{RCOO})_2$, где $n = 1$ ($\text{R} = \text{C}_4\text{H}_9$, $\text{M} = \text{Cu}$); $n = 2$ ($\text{R} =$

C_4H_9 , C_6H_5 , $M = Cu, Zn$); $n = 3$ ($R = C_4H_9$, $M = Co, Ni$; $R = C_6H_5$, $M = Fe$); $n = 4$ ($R = C_6H_5$, $M = Co$); $ML_2(RCOO)_2(H_2O)_m$, где $m = 2$ ($R = C_6H_5$, $M = Co, Ni$; $R = C_4H_9$, $M = Ni$), $m = 0,5$ ($R = C_4H_9$, $M = Co$).

Примеры кривых разложения пероксида водорода в присутствии исследованных катализаторов представлены на рис. 1. Установлено, что даже в нейтральной среде все комплексы, кроме цинковых, ускоряют реакцию разложения H_2O_2 . В отсутствие комплексов пероксид водорода не разлагается.

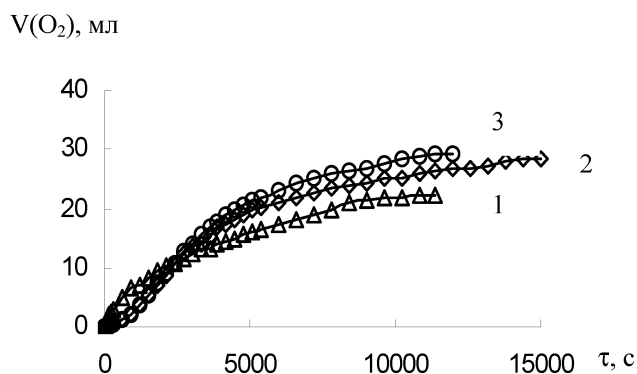


Рис. 1. Зависимость объема выделившегося кислорода от времени в системах комплекс - H_2O_2 при $20^\circ C$: 1 — $CuL_2(Val)_2$, 2 — $CoL_3(Val)_2$, 3 — $[CoL_2(Val)_2]_2 \cdot H_2O$

Порядок реакции определяли методом подстановки [8]. Для каждого катализатора он оказался равным единице. Рассчитанные значения констант скорости реакции разложения пероксида водорода в присутствии исследованных комплексов при различных температурах представлены в табл.

Кинетические параметры разложения пероксида водорода в присутствии никотинамидных комплексов валератов и бензоатов 3d-металлов

№ п/п	Соединение	k_1, c^{-1}			$E_a, \text{кДж/моль}$	$\lg A$
		$20^\circ C$	$30^\circ C$	$40^\circ C$		
I	$FeL_3(Benz)_2$	$(2,69 \pm 0,20) \cdot 10^{-6}$	$(3,12 \pm 0,13) \cdot 10^{-5}$	$(2,93 \pm 0,28) \cdot 10^{-4}$	179	26,31
II	$[CoL_2(Val)_2]_2 \cdot H_2O$	$(1,02 \pm 0,03) \cdot 10^{-4}$	$(1,89 \pm 0,08) \cdot 10^{-4}$	$(6,49 \pm 0,18) \cdot 10^{-4}$	70	8,49
III	$CoL_3(Val)_2$	$(9,30 \pm 0,29) \cdot 10^{-5}$	$(1,69 \pm 0,17) \cdot 10^{-4}$	$(5,00 \pm 0,13) \cdot 10^{-4}$	64	7,32
IV	$CoL_2(Benz)_2 \cdot 2H_2O$	$(6,40 \pm 0,02) \cdot 10^{-5}$	$(1,98 \pm 0,09) \cdot 10^{-4}$	$(4,09 \pm 0,23) \cdot 10^{-4}$	71	8,47
V	$CoL_4(Benz)_2$	$(2,95 \pm 0,24) \cdot 10^{-5}$	$(7,00 \pm 0,28) \cdot 10^{-5}$	$(1,19 \pm 0,06) \cdot 10^{-4}$	53	5,00
VI	$NiL_2(Val)_2 \cdot 2H_2O$	$(3,26 \pm 0,19) \cdot 10^{-6}$	$(6,27 \pm 0,25) \cdot 10^{-6}$	$(1,76 \pm 0,09) \cdot 10^{-5}$	64	5,91
VII	$NiL_3(Val)_2$	$(4,05 \pm 0,13) \cdot 10^{-6}$	$(1,65 \pm 0,11) \cdot 10^{-5}$	$(3,47 \pm 0,16) \cdot 10^{-5}$	71	7,43
VIII	$NiL_2(Benz)_2 \cdot 2H_2O$	$(2,11 \pm 0,13) \cdot 10^{-5}$	$(8,55 \pm 0,24) \cdot 10^{-6}$	$(5,22 \pm 0,23) \cdot 10^{-6}$	—	—
IX	$CuL(Val)_2$	$(9,22 \pm 0,12) \cdot 10^{-5}$	$(2,52 \pm 0,23) \cdot 10^{-4}$	$(4,05 \pm 0,20) \cdot 10^{-4}$	57	6,09
X	$CuL_2(Val)_2$	$(6,28 \pm 0,16) \cdot 10^{-5}$	$(1,23 \pm 0,08) \cdot 10^{-4}$	$(2,80 \pm 0,17) \cdot 10^{-4}$	57	5,93
XI	$CuL_2(Benz)_2$	$(2,04 \pm 0,19) \cdot 10^{-5}$	$(3,93 \pm 0,34) \cdot 10^{-5}$	$(1,02 \pm 0,20) \cdot 10^{-4}$	61	6,19

На основании обратных температурных зависимостей, примеры которых представлены на рис. 2, были рассчитаны значения энергий активации (E_a , кДж/моль) и величины предэкспоненциальных множителей (A , с^{-1}) для всех изученных катализаторов (табл.).

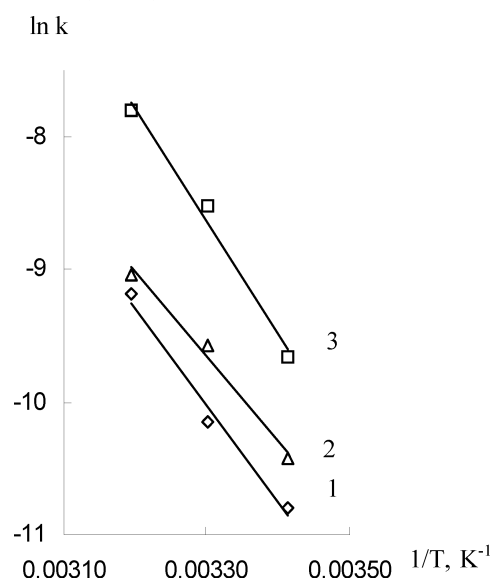
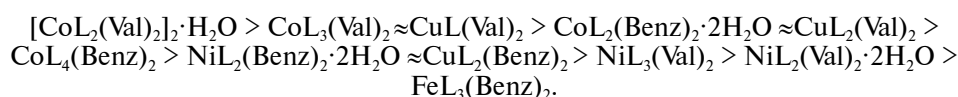
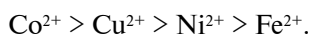


Рис. 2. Зависимость логарифма константы скорости разложения H_2O_2 от обратной температуры в системах: 1 — $\text{CuL}_2(\text{Benz})_2$, 2 — $\text{CoL}_2(\text{Benz})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 3 — $\text{CoL}_4(\text{Benz})_2$

Сравнение величин констант скорости первого порядка разложения пероксида водорода при комнатной температуре позволяет вывести ряд по активности катализаторов:



Отсюда можно сделать следующие выводы. В зависимости от катиона-комплексобразователя каталитическая активность комплексов в разложении пероксида водорода уменьшается в порядке:

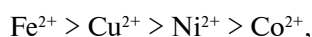


Для всех металлов-комплексобразователей, кроме никеля, валератные соединения проявляют большую каталитическую активность по сравнению с аналогичными бензоатными комплексами. Анализ влияния на каталитическую активность стехиометрии $\text{ML}_n(\text{RCOO})_2$ показывает, что при одинаковых металле и анионе большую активность проявляют соединения с меньшими значениями n . Однако и здесь закономерность нарушается для никеля. Еще одна специфическая особенность, проявляющаяся для никеля, состоит в том, что для соединения $\text{NiL}_2(\text{Benz})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ скорость каталитического разложения пероксида водорода падает с ростом температуры. Очевидно, и относительно невысокая каталитическая активность соединений никеля, и указанные отклонения от общих закономерностей, проявляющихся для других металлов, могут быть обусловлены

протеканием побочных реакций. Вероятно, скорости этих побочных реакций с температурой растут быстрее, чем скорость разложения пероксида, что и объясняет аномальную температурную зависимость процесса с участием комплекса $\text{NiL}_2(\text{Benz})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Термогравиметрическое исследование комплексов валератов и бензоатов 3d-металлов с никотинамидом, проведенное ранее [7], показало:

1) в зависимости от иона металла-комплексобразователя термостабильность падает в ряду:



2) в большинстве случаев бензоатные соединения по термической устойчивости превосходят валератные,

3) как правило, при реализации комплексов $\text{ML}_n(\text{RCOO})_2$ с несколькими значениями n большая термическая устойчивость соответствует большему значению n .

Таким образом, сравнение данных по каталитической активности никотинамидных комплексов валератов и бензоатов 3d-металлов в разложении пероксида водорода с данными по термостабильности этих же соединений показывает, что в общем более высокую каталитическую активность проявляют те соединения, для которых термическая устойчивость меньше. Причина антибатного изменения термостабильности и каталитической активности, скорее всего, в следующем. Термическая устойчивость соединений обусловлена тем, насколько легко происходит разрыв химических связей в их молекулах. Температуры разложения комплексов тем меньше, чем легче разрываются их химические связи. А если при меньшей термостабильности проявляется более высокая каталитическая активность, значит, для большей активности выгоден более легкий разрыв связей в комплексах. Следовательно, можно предположить, что каталитическое разложение пероксида водорода проходит через стадию замещения молекулами H_2O_2 никотинамидных или ацидолигандов.

Литература

1. Стрелко В. В., Глуховский П. В., Картель Н. Т. Влияние внешней поляризации угля с иммобилизованной катализатором на эффективность разложения H_2O_2 // Укр. хим. журн. — 1994. — Т. 60, № 10. — С. 677–681.
2. Шабилалов А. А., Борисова Н. Н., Азизов М. А. Координационные соединения хрома (3+) с амидом и N,N-диэтиламидом никотиновой кислоты // Коорд. химия. — 1987. — Т. 13, № 9. — С. 1227–1231.
3. Бабко А. К., Пятницкий И. В. Количественный анализ. — М.: Высш. шк., 1968. — С. 378, 379.
4. Синтез и кристаллическая структура дибензоатодиаква-бис(никотинамид)никеля(II) / Т. В. Кокшарова, Г. Г. Садиков, А. С. Анцышкина, И. С. Гриценко, В. С. Сергиенко, О. А. Егорова // Журн. неорган. химии. — 2006. — Т. 51, № 6. — С. 966–971.
5. Синтез и кристаллическая структура аддукта валерата меди(II) с никотинамидом / А. С. Анцышкина, Т. В. Кокшарова, Г. Г. Садиков, И. С. Гриценко, В. С. Сергиенко, О. А. Егорова // Журн. неорган. химии. — 2006. — Т. 51, № 6. — С. 972–978.
6. Structural studies of some 3d-metal nicotinamide-monocarboxylate complexes / A. S. Antsyshkina, T. V. Koksharova, G. G. Sadikov, V. S. Sergienko, I. S. Gritsenko, O. A. Egorova // The XV-th International Conference "Physical Methods in Coordination and Supramolecular Chemistry". Book of Abstracts. — Chişinău, Moldova, 2006. — P. 91.
7. Кокшарова Т. В., Гриценко И. С., Стоянова И. В. Координационные соединения валератов и бензоатов 3d-металлов с никотинамидом // Журн. общей химии. — 2007. — Т. 77, № 9. — С. 1564–1571.
8. Даниэльс Ф., Альберти Р. Физическая химия. — М.: Высш. шк., 1967. — С. 328.

Т. В. Кокшарова, І. С. Гриценко

Одеський національний університет,
кафедра неорганічної хімії та хімічної екології,
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082, Україна

**КАТАЛІТИЧНА АКТИВНІСТЬ НІКОТИНАМІДНИХ КОМПЛЕКСІВ ВАЛЕРАТІВ
ТА БЕНЗОАТІВ 3d-МЕТАЛІВ В РОЗКЛАДІ ПЕРОКСИДУ ВОДНЮ**

Резюме

Вивчено каталітичну активність нікотинамідних комплексів валератів та бензоатів заліза(II), кобальту(II), нікелю(II), міді(II) та цинку(II) в розкладі пероксиду водню. Визначено вплив на каталітичну активність комплексів природи металу-комплексоутворювача та ацидоліганду та стехіометрії комплексу.

Ключові слова: нікотинамід, пероксид водню, валерат, бензоат.

T. V. Koksharova, I. S. Gritsenko

Odessa National University,
Department of Inorganic Chemistry and Chemical Ecology,
Dvoryanskaya St., 2, Odessa, 65082, Ukraine

**3d-METAL VALERATES AND BENZOATES NICOTINAMIDE COMPLEXES CATALYTIC
ACTIVITY IN HYDROGEN PEROXIDE DECOMPOSITION**

Summary

Iron(II), cobalt(II), nickel(II), copper(II) and zinc(II) valerates and benzoates nicotinamide complexes catalytic activity in hydrogen peroxide decomposition has been studied. The effect of the metal and acidoligand nature, and the complexes stoichiometry on the complexes catalytic activity has been defined.

Keywords: nicotinamide, hydrogen peroxide, valerate, benzoate

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 знизу. 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. Андреянов А. Д.* Исследование комплексообразования ионов Cu(II) с 1-нафтиламин-8-сульфокислотой в водно-диоксановых смесях // Ж. общ. химии. — 1985. — Т. 55, № 11. — С. 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., Щербакowa 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., Гауриленко 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.

Odesa National University Herald

•

Вестник Одесского национального университета

•

**ВІСНИК
ОДЕСЬКОГО
НАЦІОНАЛЬНОГО
УНІВЕРСИТЕТУ**

Том 13 • Випуски 1–2 • 2008

Хімія

Технічний редактор *Г. О. Куклева*

Підписано до друку 26.06.2008.
Формат 70×108/16. Папір офсетний. Гарнітура Newton. Друк офсетний.
Ум. друк. арк. 12,95. Тираж 100 прим. Зам. № 395.

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.