

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

Odesa National University Herald

•

Вестник Одесского
национального университета

•

ВІСНИК ОДЕСЬКОГО НАЦІОНАЛЬНОГО УНІВЕРСИТЕТУ

До 145-річчя університету

Том 14. Випуск 11–12

Хімія

(Випуск 11, стор. 3–88
Випуск 12, стор. 89–162)

2009

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

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

Мова видання: українська, російська, англійська

Свідоцтво про державну реєстрацію друкованого засобу масової інформації: серія КВ № 11461 від 7.07.2006 р.

Відповідно до постанови Президії ВАК України № 1-05/3 від 08.07.2009 р.
«Вісник Одеського національного університету. Серія Хімія» внесено до Переліку наукових фахових видань України

Рекомендовано до друку вченою радою Одеського національного університету імені І. І. Мечникова. *Протокол № 3 від 22 грудня 2009 р.*

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

ЗМІСТ

Русакова Н. В.

Розвиток підходів до проблеми підвищення ефективності люмінесценції лантанідів у комплексних сполуках з органічними лігандами 5

Чеботарьов О. М., Єфімова І. С., Качан С. В.

Компонентний склад і хіміко-аналітичні характеристики редокс-систем при спектрофотометричному визначенні іонів металів змінної валентності..... 23

Скороход Л. С., Сейфулліна І. Й., Гудимович Т. Ф.

Темплатний синтез в системах NiCl_2 -1-аміно-8-гідроксинафталіндисульфокислота-2,4-бензоїн (ароматичний альдегід) 35

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

Зв'язок енергії Фермі Ni, Cr, Mn з електрокаталітичної активністю потрійних сплавів на основі цих металів..... 45

Кучинська Івона

Методи утилізації сталіварних пилових відходів з підвищеним вмістом цинку..... 50

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

Електрохімічне дослідження повітряних електродів на основі металопорфіринів 57

Хома Р. С., Шестака О. О., Гельмбольдт В. О.

Взаємодія оксиду сірки (IV) з 2-імідазолідиноном і біуретом у водних розчинах 62

Ліпілін А. С., Ніконов А. В., Спирін А. В.

Перспективи розвитку енергонапружених систем на твердооксидних паливних елементах (концепція розвитку ТОПЕ — SOFC) 71

Шихалєєва Г. М., Еннан А. А., Бабінец С. К., Чурсіна О. Д.

Міграція та акумуляція свинцю у водній екосистемі Куяльницького лиману 79

СОДЕРЖАНИЕ

Русакова Н. В.

Развитие подходов к проблеме увеличения эффективности люминесценции лантанидов в комплексных соединениях с органическими лигандами..... 5

Чеботарев А. Н., Ефимова И. С., Качан С. В.

Компонентный состав и химико-аналитические характеристики редокс-систем при спектрофотометрическом определении ионов металлов переменной валентности 23

Скорород Л. С., Сейфулина И. И., Гудимович Т. Ф.

Темплатный синтез в системах NiCl_2 -1-амино-8-гидрокси-нафталиндисульфокислота-2,4-бензоин (ароматический альдегид) 38

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

Связь энергии Ферми Ni, Cr, Mn с электрокаталитической активностью тройных сплавов, полученных на основе этих металлов 45

Кучинска Ивона

Методы утилизации сталелитейных пылевых отходов с повышенным содержанием цинка 50

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

Электрохимическое исследование воздушных электродов на основе металлопорфиринов 57

Хома Р. Е., Шестака А. А., Гельмбольдт В. О.

Взаимодействие оксида серы (IV) с 2-имидазолидиноном и биуретом в водных растворах 62

Липилин А. С., Никонов А. В., Спирин А. В.

Перспективы развития энергонапряженных систем на твердооксидных топливных элементах (концепция развития ТОТЭ — SOFC) 71

Шихалеева Г. Н., Эннан А. А., Бабинец С. К., Чурсина О. Д.

Миграция и аккумуляция свинца в водной экосистеме Куяльницкого лимана 79

УДК 535.37: 541.49: 546.650

Н. В. Русакова, канд. хим. наук, ст. научный сотрудник

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

Отдел химии лантанидов,

Люстдорфская дорога, 86, Одесса, 65080, Украина

e-mail: lanthachem@te.net.ua

**РАЗВИТИЕ ПОДХОДОВ К ПРОБЛЕМЕ УВЕЛИЧЕНИЯ
ЭФФЕКТИВНОСТИ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ЛАНТАНИДОВ
В КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ С ОРГАНИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ**

Рассмотрены и обобщены результаты систематических исследований, проводимых в Физико-химическом институте им. А. В. Богатского НАН Украины, относящихся к разработке методов повышения эффективности 4f-люминесценции в ближней ИК-области спектра лантанидов в их комплексных соединениях с органическими лигандами различных типов.

Ключевые слова: лантаниды, органические лиганды, комплексные соединения, люминесценция.

Значительно возросшее в последнее время внимание к исследованиям люминесцентных свойств трехзарядных ионов лантанидов Ln^{3+} вызван, прежде всего, расширяющимися возможностями ее практического использования. Ряд монографий [1–3] и обзоров [4–7] посвящены использованию люминесценции лантанидов при определении как самих элементов, так и органических веществ в различных объектах, в лазерных, люминофорных и оптических материалах, в биологии и медицине. Кроме того, 4f-люминесценция по-прежнему является предметом теоретических исследований при изучении процессов переноса энергии, установлении структуры и устойчивости комплексных соединений [8, 9].

Считается признанным, что эффективность 4f-люминесценции ионов Ln^{3+} зависит, прежде всего, от двух основных факторов:

- 1) от положений триплетных уровней лиганда, которые должны быть выше излучательного уровня иона Ln^{3+} — в этом случае может происходить т. н. внутримолекулярный перенос энергии возбуждения с синглетных (S) состояний, через триплетные (T) и далее на излучательный (резонансный) уровень иона [10] (именно по этому механизму реализуется 4f-люминесценция в значительном большинстве комплексов лантанидов с органическими лигандами);
- 2) от процессов безызлучательной дезактивации (тушения) возбужденных состояний ионов Ln^{3+} .

Оба этих фактора зависят как от природы иона Ln^{3+} , так и лиганда, характера их взаимодействия, структуры координационного узла комплекса, состава окружающей среды, в частности, количества молекул растворителя, прежде всего, во внутренней координационной сфере комплекса, температуры.

Очевидно, что учесть влияние первого из двух указанных факторов в определенной степени проще. Действительно, измерение низкотемпературных спектров фосфоресценции комплексов лантанидов (диамагнитных лантана или лютеция, либо имеющего наполовину заполненный 4f-подуровень гадолиния) с органическими лигандами позволяет установить значения энергии их T-уровней [11]. Величина расстояния между нижним триплетным уровнем T_1 и резонансным уровнем иона Ln^{3+} (энергетический зазор) влияет на эффективность люминесценции. При этом следует подчеркнуть, что в ряду однотипных комплексов, имеющих близкие (в пределах $\pm 100\text{--}200\text{ см}^{-1}$) значения T_1 -уровней, построить линейную зависимость между ними и величинами квантового выхода люминесценции обычно не удается [12, 13].

4f-Люминесценция в растворах комплексов с органическими лигандами наиболее изучена, прежде всего, для ионов середины ряда — Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} и Dy^{3+} . Их люминесценция наблюдается в основном в видимой области спектра ($\sim 400\text{--}750\text{ нм}$). 4f-Люминесценция остальных ионов (кроме Gd^{3+} и Lu^{3+}) характеризуется полосами с максимумами, расположенными как видимой, так и в ИК областях спектра. Эти ионы можно условно разделить на три группы:

- 1) Pr^{3+} , Ho^{3+} , Tm^{3+} — преобладает (энергетически более насыщена) люминесценция в видимой области;
- 2) Nd^{3+} , Er^{3+} — преобладает люминесценция в ИК области;
- 3) Ce^{3+} , Yb^{3+} — наблюдается только ИК-люминесценция [1, 14].

Поэтому при исследовании ИК-люминесценции ионов Ln^{3+} в комплексах с органическими лигандами обычно имеют ввиду люминесценцию ионов двух последних групп (рис. 1), с той оговоркой, что 4f-люминесценция ионов Ce^{3+} характеризуется полосами, расположенными в далекой ИК области спектра ($\sim 4000\text{--}5000\text{ нм}$) и, вследствие жестких условий ее проявления и сложностей при регистрации, малоизучена и не может быть использована для практических целей.

Актуальность исследований ИК-люминесценции ионов Ln^{3+} продиктована появившимися в последнее время перспективами ее практического использования, прежде всего, в биомедицине [15, 16]. Эти перспективы обусловлены такими факторами, как минимальный фоновый сигнал биообъектов (высокий при измерениях в видимой области) и возможность возбуждения люминесценции в широком диапазоне, включая нежесткое облучение видимым светом. Тем не менее, несмотря на очевидные перспективы использования, особенность ИК-люминесценции, состоящая в том, что она значительно в большей степени, чем люминесценция в видимой области, подвержена процессам тушения, является серьезным сдерживающим фактором. Основной причиной этих процессов являются безызлучательные потери энергии возбуждения, обусловленные высокочастотными колебаниями групп О-Н-, С-Н- молекул растворителей (чаще всего, воды) и лигандов. Как можно более эффективная минимизация этих потерь — наиболее короткий путь к использованию ИК-люминесценции на практике. Существует набор методов, позволяющих эти процессы в большей или меньшей степени минимизировать.

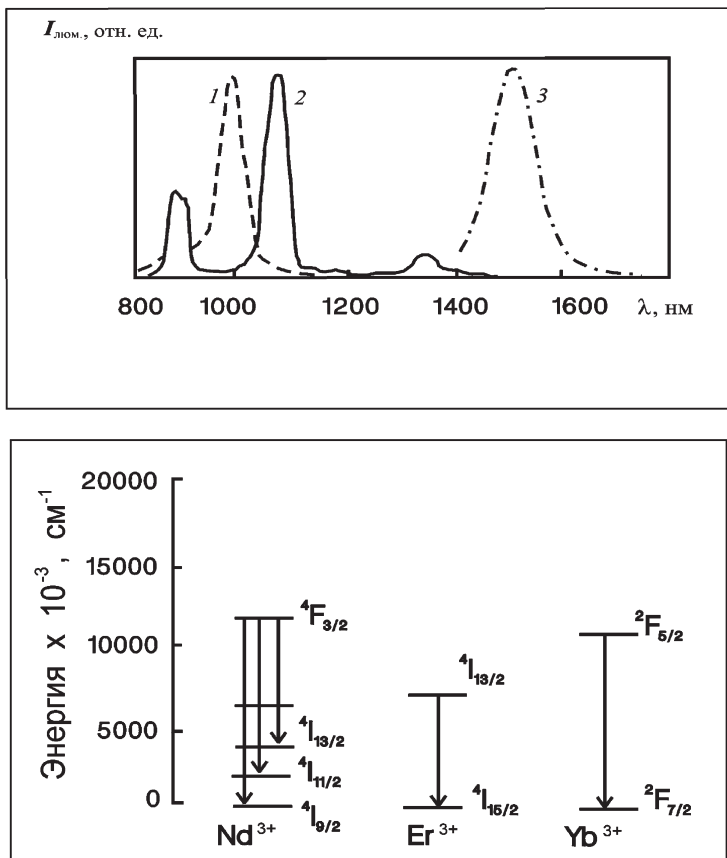


Рис. 1. Спектры люминесценции и схема энергетических уровней ионов Yb^{3+} (1), Nd^{3+} (2) и Er^{3+} (3)

Настоящий обзор посвящен сопоставительному анализу методов повышения эффективности люминесценции ионов лантанидов в ИК-области спектра и совпадает с 25-летней годовщиной начала соответствующих исследований, проводимых в Физико-химическом институте им. А. В. Богатского НАН Украины.

Подавление вибрационных колебаний, снижающих эффективность возбуждения

Результаты, полученные к настоящему времени по наблюдающейся в ИК-области 4f-люминесценции растворов комплексов, относятся, в первую очередь, к ионам Yb^{3+} (полоса с максимумом при $\lambda = 975\text{-}980$ нм, переход ${}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}$), Nd^{3+} ($\lambda_{\text{макс}} \cong 880, 905; 1060$ и 1345 нм, переходы ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$, ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$ и ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$, соответственно) и Er^{3+} ($\lambda_{\text{макс}} = 1535\text{-}1540$ нм, переход ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$) (рис. 1).

Для большинства комплексных соединений, в которых проявляют люминесценцию ионы этих трех элементов, значения основных спектрально-люминесцентных характеристик, а именно, интенсивности люминесценции ($I_{\text{люм}}$), относительного квантового выхода (ϕ) и времени жизни (τ) не являются высокими. Основная причина этого — деградация энергии возбуждения, вызываемая высокочастотными колебаниями связей молекул растворителей и лигандов, входящих во внутреннюю координационную сферу комплексов [17,18]. Наибольшее тушащее действие оказывают колебания ОН- (3450 см^{-1}) и СН- (2950 см^{-1}) связей. Энергетический зазор между ними и резонансными уровнями ионов лантанидов, излучающих в ближней ИК-области спектра, незначителен ($\sim 3000\text{--}8000 \text{ см}^{-1}$), поэтому для достижения высоких люминесцентных характеристик необходимо элиминировать эти безызлучательные потери. Использование растворителей, не содержащих ОН-группы, так и их дейтерированных аналогов [19, 20], является основным приемом, позволяющим эту задачу в той или иной степени решить. В частности, исторически первыми в рассматриваемом направлении были работы, в которых предлагалось использовать в качестве апротонных растворителей как индивидуальные соединения (POCl_3 , SOCl_2 , SeOCl_2), так и более сложные составы на их основе (например, $\text{SOCl}_2\text{-GaCl}_3$, $\text{POCl}_3\text{-SnCl}_4$) [21, 22]. Перечисленные соединения получили название «лазерных жидкостей», поскольку в их среде удалось получить эффективное излучение ионов Nd^{3+} и Er^{3+} . Тем не менее, широкого распространения это направление исследований не получило вследствие высокой токсичности таких сред.

Было предложено для этой же цели использовать частичное [23] или полное [24] дейтерирование молекул органических лигандов, а также их галогенирование и, прежде всего, фторирование [25] (частота колебаний связи С-Ф составляет 1200 см^{-1}). Целый цикл работ [26–33] посвящен исследованию люминесценции Nd^{3+} и Yb^{3+} в комплексах со фторсодержащими β -дикетонами. Установлено [29], что молярные коэффициенты поглощения и $I_{\text{люм}}$ β -дикетонатов неодима и иттербия возрастают по мере удлинения фторсодержащего радикала в рядах как фенильных, так и тиенильных производных ацетилацетона. Величины ϕ в комплексах неодима с β -дикетонами, содержащими C_6F_{13} - и C_8F_{17} -радикалы, достигают $(0,8\text{--}1,2)\times 10^{-2}$, а τ равно 2 мкс [33]. Определено также, что $I_{\text{люм}}$ комплексов с фенильными производными несколько выше значений ее для комплексов с тиенильными производными, что может быть обусловлено как большей степенью сопряжения хелатного цикла с фенильным радикалом [30], так и более эффективным возбуждением в полосу поглощения бензоильной группы [28]. Возрастание $I_{\text{люм}}$ по мере роста длины цепи фторсодержащего радикала может быть обусловлено улучшением экранирования центрального иона от тушащего действия молекул воды. Очевидно, что именно по этой причине в комплексах неодима и иттербия с β -дикетонами с длинными фторсодержащими радикалами наблюдается наименьшее относительное увеличение $I_{\text{люм}}$ при вхождении в молекулу комплекса второго лиганда, например, органического основания [28]. Введение гетероатома кислорода во фторсодержащий радикал улучшает люминесцентные характеристики комплексов за счет того, что наличие

подвижного («шарнирного») соединения атомов С-О-С также способствует лучшему экранированию центрального иона [31].

Тем не менее, несмотря на то, что фторфункционализованные органические лиганды, прежде всего, β -дикетоны, достаточно успешно и широко используются для достижения эффективной ИК-люминесценции, в том числе, и в аналитической практике [34], очевидно, что ограничение на рассматриваемый прием налагает известная синтетическая сложность получения фторированных лигандов. В этом плане, вероятно, следует считать препаративно более доступным метод, при котором происходит лишь частичная (обычно не более 80%) замена растворителя его дейтероаналогом. Нередко оказывается, что и этого вполне достаточно для получения интенсивной люминесценции лантанидов в растворах их комплексных соединений [35, 36].

Уменьшение числа молекул воды во внутренней координационной сфере иона-излучателя

Известно, что одной из характерных особенностей ионов Ln^{3+} является их способность проявлять высокие координационные числа (КО) в комплексных соединениях с органическими лигандами [37]. Обычно это число равно 8-10, хотя потенциально интервал является заметно более широким — от 6 до 12. Соответственно, в соединениях с низкодентатными лигандами, донорные атомы которых по тенденции к комплексообразованию с ионами Ln^{3+} можно расположить в ряд $\text{O} > \text{N} > \text{S}$, на связи $\text{Ln}-\text{O}$ ($\text{Ln}-\text{N}$) приходится 2–3 единицы КО. Оставшиеся вакансии, как правило, занимают молекулы внутрисферной воды, о негативном влиянии которых на 4f-люминесценцию отмечено выше. Происхождение этих молекул понятно: при синтезе комплексных соединений в качестве исходных солей лантанидов обычно используют хлориды и нитраты, содержащие кристаллизационную воду. Очевидно, что замещение данных молекул другими, не содержащими ОН-группы, априори должно привести к возрастанию люминесцентных характеристик. Для этого обычно используется разнолигандное комплексообразование [38,39], проведение реакций в водно-органических средах или в средах практически полностью органических растворителей [40,41].

Известно, что наибольшую сольватирующую способность к ионам лантанидов проявляют растворители, содержащие в своем составе О и N донорные атомы [42]. При этом значительное увеличение интенсивности люминесценции комплексов происходит именно за счет безызлучательных потерь энергии возбуждения, связанных с колебаниями ОН-групп воды, часть которых при добавлении органического растворителя вытесняется из внутренней координационной сферы. Достаточно подробно изучено влияние различных органических растворителей на $I_{\text{люм.}}$ комплексов иттербия [35] и неодима [36]. При этом условием выбора растворителей была их способность смешиваться с водой. На примере комплексов указанных элементов с рядом трифенилметановых красителей (ТФМК) (ксиленолового оранже-

вого, фталексона S, метилтимолового синего и др.) было показано, что по степени увеличения $I_{\text{люм.}}$ органические растворители располагаются в следующий ряд: ДМСО > ДМФА > $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \approx \text{CH}_3\text{OH} \approx \text{АН} \approx \text{АЦ} > \text{ТГФ} > \text{ДО}$ (где АН — ацетонитрил, АЦ — ацетон, ТГФ — тетрагидрофуран, ДО — диоксан). Наибольшее увеличение $I_{\text{люм.}}$ наблюдается в присутствии диметилсульфоксида, который легко координируется ионами Nd^{3+} и Yb^{3+} благодаря наличию кислорода, действующего как льюисовское основание. Более слабая координация лантанида с азотом проявляется в меньшем влиянии ДМФА по сравнению с ДМСО. Спирты, в отличие от амидов, в еще меньшей степени увеличивают $I_{\text{люм.}}$, образуя в растворе несколько сольватных форм, что подтверждает выдвинутую в работе [43] гипотезу о различной проникающей способности растворителей, обусловленную не только их поляризуемостью, но и размером молекул. В случае же остальных органических растворителей, вероятно, происходит вытеснение лиганда из внутренней координационной сферы с образованием при этом сольватированных гидроксокомплексов. В частности, как показано в работе [44], в первой сольватной оболочке иона Ln^{3+} содержатся молекулы воды даже при содержании АЦ, АН и ДО более 90%. В смесях вода-метанол Ln^{3+} предпочтительно сольватирован водой, в смесях вода-ДМСО — диметилсульфоксидом при всех его концентрациях. В смесях вода-ДМФА ион Ln^{3+} сольватирован молекулами ДМФА при содержании его более 30%.

В работах [36,45] было прослежено наличие взаимосвязи между люминесцентными характеристиками комплексов неодима с ксиленоловым оранжевым и различными параметрами, характеризующими донорно-акцепторную способность растворителей. В качестве таковых были выбраны диэлектрическая проницаемость и рассчитанная на основании ее модифицированная π^* — константа Гаммета-Тафта, энергия сольватации, акцепторная способность, относительная координационная сила, параметр общей основности (неклеофильность). Удалось установить, что наблюдается достаточно хорошая корреляция $I_{\text{люм.}}$ с указанными характеристиками растворителей — почти во всех случаях по степени влияния на $I_{\text{люм.}}$ (а именно, ее увеличения) комплекса Nd-КО растворители располагаются в ряд, аналогичный вышеприведенному.

Уменьшение количества внутрисферных молекул воды можно достичь также, используя разнолигандное комплексообразование. Особенно эффективен данный прием в том случае, когда оба органических лиганда являются низкодентатными — в этом случае действие т.н. «второго лиганда», в качестве которого обычно используют гетероциклические органические основания (1,10-фенантролин — Фен., 2,2'-дипиридил, пиридин, дифенилгуанидин, диантипирилметан и его производные) проявляется более рельефно.

Было установлено [35, 36, 46], что в комплексах с окрашенными реагентами (прежде всего, с трифенилметановыми красителями, а также с гетероциклическими диазосоединениями, триоксифлуоронами) $I_{\text{люм.}}$ разнолигандных комплексов $\text{Yb}(\text{Nd}) - \text{Lig} - \text{Фен}$ увеличивается в некоторых случаях почти на порядок по сравнению с таковой в $\text{Yb}(\text{Nd}) - \text{Lig}$. При этом под действием поля лигандов происходят изменения в спектрах поглощения —

максимумы полос увеличиваются по интенсивности и претерпевают существенный bathochromный сдвиг. В конечном итоге, именно такие гиперхромные изменения поглощательной способности разнолигандных комплексов обуславливают и возрастание в них люминесценции лантанидов.

До 5–6 раз удалось увеличить 4f-люминесцентные характеристики (интенсивность, квантовый выход и время жизни) в комплексах неодима со фторсодержащими β -дикетонами при введении в их состав 1,10-фенантролина [30, 47]. В данных работах также была детально проанализирована зависимость люминесцентных характеристик комплексов от состава и строения β -дикетонов. В частности, связь люминесцентных характеристик β -дикетонатов лантанидов с изменением зарядов на донорных атомах кислорода и характера их связи с центральным ионом Ln^{3+} в зависимости от длины цепи фторалкильного заместителя подтверждена наличием корреляций между ними. Было определено, что создаваемый фторалкильными группами гидрофобный барьер препятствует проникновению молекул воды во внутреннюю координационную сферу комплекса. Кроме того, установлено [36, 47], что разнолигандные комплексы неодима с органическими основаниями (диантипирилпропилметаном, 1,10-фенантролином) и фторсодержащими β -дикетонами с длинным фторированным радикалом, включающим атом кислорода и без него, являются хорошими аналитическими формами для высокочувствительного люминесцентного определения неодима в различных объектах.

Распространенным приемом, позволяющим увеличить гидрофобизацию ионного окружения, является проведение реакций и последующих люминесцентных измерений в среде поверхностно-активных веществ (ПАВ) [48, 49]. Вследствие своего гидрофобного характера молекулы ПАВ вытесняют воду из координационной сферы комплекса и, кроме того, способствуют уменьшению как вращения фрагментов органических лигандов, закрепленных на мицеллах, так и тепловых соударений молекул этих лигандов вследствие их утяжеления [50].

С целью выяснения возможности увеличения $I_{\text{люм.}}$ в различных комплексах неодима и иттербия с среде ПАВ было изучено влияние ПАВ различных классов: катионных (кПАВ), анионных (аПАВ) и неионогенных (нПАВ) при содержании их в растворе до и выше критической концентрации мицеллообразования (ККМ) [35, 45, 51, 52]. В результате было установлено, что наибольшее увеличение $I_{\text{люм.}}$ (в 10–40 раз) наблюдается в присутствии кПАВ (этония и цетилпиридиний бромид) в комплексах с трифенилметановыми красителями (ксиленоловым оранжевым, фталексоном S, глицинкрезоловым красным). Очевидно, что подобный эффект может проявляться в том случае, когда хромофорный реагент (лиганд) способен к взаимодействию по своим функционально-аналитическим группировкам как с ионом Ln^{3+} , так и с молекулами кПАВ, образуя, тем самым, единую цепь сопряжения, по которой и происходит внутримолекулярный перенос энергии возбуждения. Именно такое условие и реализуется в системе Ln^{3+} -ТФМК — кПАВ. Следует отметить, что значительные изменения в спектрах поглощения (bathochromные сдвиги — $\lambda = 20\text{--}60$ нм с увеличени-

ем светопоглощения) данных комплексов происходят в присутствии таких количеств кПАВ ($2 \times 10^{-5} - 1 \times 10^{-4}$ моль/л), которые намного ниже ККМ, т. е. когда кПАВ присутствуют в растворах в дисперсном мономолекулярном состоянии. Этот факт свидетельствует о химическом взаимодействии молекул кПАВ с соответствующими фрагментами молекул ТФМК, а именно, первые не только компенсируют отрицательный заряд комплексного соединения по сульфогруппам, но и присоединяются по комплексонным, фенольным и карбоксильным группам лиганда, образуя ассоциаты четкого стехиометрического состава. Было установлено [36], что эффективность влияния кПАВ на $I_{\text{люм.}}$ линейно зависит от длины углеводородного радикала их молекул — чем она больше, тем меньшая концентрация кПАВ требуется для достижения положительного эффекта (например, действие цетилпиридиний бромида эффективнее, чем действие додецилпиридиний бромида). Причем, в случае комплексов иттербия увеличение $I_{\text{люм.}}$ в присутствии кПАВ более существенно, чем для комплексов неодима [47].

Практически важным является то обстоятельство, что была определена [36] связь люминесцентных свойств комплексов неодима с окрашенными лигандами и такой характеристикой кПАВ, как гидрофильно-липофильный баланс, отображающей меру гидрофобных взаимодействий с молекулами комплексов, и, в итоге, обуславливающей способность молекулы кПАВ экранировать ион Ln^{3+} от тушащего действия молекул воды, входящих во внутреннюю координационную сферу комплекса.

Однако только лишь вытеснением молекул воды из внутренней координационной сферы комплекса Ln^{3+} нельзя объяснить такое увеличение $I_{\text{люм.}}$ при добавлении кПАВ, так как этот эффект имеет место и при малых (2–3-кратных) его избытках, когда структура гидратной оболочки еще сохраняется. В данном случае увеличение $I_{\text{люм.}}$ вызвано, по-видимому, не столько ослаблением водородных связей, сколько уменьшением подвижности молекул воды и связанным с этим уменьшением вращения молекулы люминесцирующего комплекса в результате утяжеления образующихся ассоциатов. Интересно, что увеличение концентрации кПАВ до содержания его равного ККМ приводит к фиксации комплексов в мицеллах, что вызывает дальнейшее уменьшение безызлучательных потерь энергии возбуждения.

Что касается нПАВ (тритон X-100, твин-80, ОП-10), то они увеличивают $I_{\text{люм.}}$ в меньшей степени, причем действие их проявляется только при концентрациях близких к ККМ. При $C_{\text{нПАВ}} > \text{ККМ}$ выход 4f-люминесценции несколько снижается, вероятно, вследствие значительного увеличения оптической плотности раствора. Также было установлено, что в среде аПАВ люминесцентные характеристики комплексов неодима и иттербия снижаются как с органическими красителями, так и с β -дикетонами [35, 36].

Управление физическим состоянием среды

Процессы тушения люминесценции, возникающие вследствие соударения молекул комплексов в растворах можно существенно снизить, используя низкотемпературный эффект, чему посвящено значительное число ис-

следований [53, 54]. В частности, было установлено, что $I_{\text{люм.}}$ в комплексах иттербия с гетероциклическими диазосоединениями группы пиридилазо-нафта и тиазолилазорезорцина, производными оксиантрахинона и некоторыми оксифлавонами возрастает при замораживании растворов в 8–10 раз [35, 55, 56]. Однако этот прием не всегда удобно использовать при решении практических задач. Его основная ценность состоит в возможности изучать тонкие спектроскопические эффекты и проводить сопоставительный анализ люминесцентных данных, полученных при комнатной температуре (295–298 К) и при температуре кипения жидкого азота (77 К).

Более препаративно привлекательными в плане снижения потерь энергии при соударении молекул комплексов представляется введение люминесцирующего соединения в полимерную матрицу или его сорбция на твердый носитель. Необходимо отметить, что данные методы нашли особенно широкое распространение в последнее время, поскольку получающиеся в результате соединения составляют химическую основу т. н. OLED (от англ. *Organic Light-Emitting Diode* — органический светодиод) — приборов, изготовленный из органических соединений (или соответствующих комплексных соединений), которые эффективно излучают свет при пропускании через них электрического тока. В основном технология OLED используется сейчас при создании устройств отображения информации (дисплеев), однако потенциально область ее применения гораздо значительней. Так, в работе [57] изучены спектрально-люминесцентные свойства комплексов иттербия с несимметричными порфиринами и мезо-тетрафенилпорфирином с целью создания новых люминесцентных зондов биомедицинского назначения и полимерных электролюминесцентных устройств для ближней ИК-области спектра. Данное изучение было проведено в растворах органических растворителей, белковых конъюгатах и в полимерных матрицах полипропилена, полиметилметакрилата и поли-N-винилкарбазола. Проанализировано влияние природы полимерной матрицы на фото- и электролюминесцентные свойства порфиринов и иттербий-порфиринов.

В качестве твердых подложек, на которых могут эффективно сорбироваться комплексные соединения лантанидов, чаще всего используют матрицу цеолита [58, 59]. Дело в том, что цеолит представляет собой структуру, для которой характерны низкочастотные вибрационные колебания, и она также обладает способностью распределять ионы Ln^{3+} в порах на оптимальном для минимизации безызлучательных потерь энергии расстоянии друг от друга и от молекул внутрисферной воды.

Оптимизация структуры лиганда, состава и геометрии координационного центра

Известно, что фотолюминесценция неорганических соединений лантанидов малоинтенсивна, поскольку собственное поглощение ионов Ln^{3+} крайне незначительно [14]. В комплексных же соединениях этих элементов при условии определенного взаиморасположения нижнего триплетного уровня органического лиганда и излучательного уровня Ln^{3+} (см. выше) вследствие

внутримолекулярного переноса энергии возбуждения 4f-люминесцентные характеристики становятся существенно более высокими. Соответственно, при реализации такого механизма, чем большей будет поглощательная способность органической части молекулы комплекса, тем большая часть энергии будет передана на излучательный уровень Ln^{3+} . Таким образом, задача достижения эффективной 4f-люминесценции может быть решена в случае использования лигандов, содержащих хромофорные группы. В последнее время в этой связи особое внимание уделяется синтезу лигандов, бифункциональных по своей сути — имеющих, с одной стороны, фрагменты, способные к комплексообразованию с ионами Ln^{3+} , с другой стороны — содержащих т.н. «фотоантенны», т.е. эффективно светопоглощающие заместители. В качестве последних чаще всего используют ароматические или гетероароматические конденсированные молекулы [2, 12]. Что касается «комплексноактивной» части лиганда, то наиболее перспективными представляются макроциклические лиганды. Являясь по своей природе высокодентатными (с дентатностью 4 и более), они способствуют проявлению ионами Ln^{3+} их высоких координационных чисел. Следовательно, в комплексах с такими лигандами для внутрисферных молекул воды или органических растворителей, тушащих 4f-люминесценцию, остается минимальное число координационных мест. Поскольку обширным является массив исследований, в которых оптимизации лигандного окружения Ln^{3+} в плане проявления ими высоких люминесцентных характеристик в ИК-области спектра уделено особое внимание, целесообразно упомянуть ключевые публикации на эту тему [60–62] и подробнее остановиться на наших исследованиях.

Первыми макроциклическими лигандами, в комплексах с которыми наблюдалась 4f-люминесценция ионов Ln^{3+} , являются порфирины [63]. Тогда же было отмечено, что из всего ряда лантанидов способны ее проявлять только ионы Yb^{3+} , Nd^{3+} и Er^{3+} . Это связано с тем, что у всех порфиринов Т-уровни являются низкорасположенными ($E_T \cong 12500\text{--}14500 \text{ см}^{-1}$ [64]). Таким образом, специфические спектрально-люминесцентные свойства этих соединений естественным образом, как, очевидно, ни в каких иных комплексах, фокусируют внимание именно на ИК-люминесценции ионов Ln^{3+} . В работах [65–67] изучены спектрально-люминесцентные свойства моноядерных комплексов иттербия с порфиринами, содержащими в мезо-положениях ароматические и *n*-алкильные заместители. Показано, что высокие 4f-люминесцентные характеристики достигаются за счет того, что порфириновый макроцикл, являясь эффективной «фотоантенной», участвует в координации с ионами Ln^{3+} . Наиболее высокие значения времени жизни и квантового выхода 4f-люминесценции (более 10 мкс и 1×10^{-2} , соответственно) получены в комплексах с порфиринами, содержащими во всех четырех мезо-положениях ароматические и гетероароматические заместители. В обзорах [60, 68] нашли отражение практически все наиболее значимые исследования по люминесценции мезо-замещенных иттербий-порфиринов.

С использованием методов QSPR-EMMA и DRAGON была установлена связь величин квантового выхода 4f-люминесценции с параметрами, харак-

теризующими природу *мезо*-заместителей в порфиринах [69]. Получено удовлетворительное совпадение теоретических расчетов и данных эксперимента.

Проанализировано влияние экстра-лигандов на спектрально-люминесцентные свойства лантанид-порфиринов [70]. Показано, что наиболее высокие результаты достигаются при использовании ацетилацетона в качестве экстра-лиганда. Следует, однако, отметить, что в последние годы, кроме обычно используемых для экстра-координации в лантанид-порфиринах ацетилацетона и хлорид-иона (необходимы для компенсации одного положительного заряда) стали использовать более сложные анионы, например, гидридотрис(1-пиразолил)борат [71]. Тем самым авторы этих работ стремятся, прежде всего, повысить устойчивость излучающих комплексов и в большей степени это относится к неодим-порфиринам. Необходимо подчеркнуть, что неодим-порфирины имеют существенно более низкую устойчивость по сравнению с эрбий- и иттербий-порфиринами, и связано это с неоптимальным соотношением между ионным радиусом Nd^{3+} (1.04 Å) и величиной полости порфиринового макроцикла (~ 4.10 Å).

Установлено, что в биядерных бис-порфириновых комплексах иттербия величина квантового выхода люминесценции коррелирует с расстоянием Yb-Yb [72]. Отмечено образование полиядерных s-f-комплексов с краун-порфиринами димерного сэндвич-типа и показана зависимость эффективности 4f-люминесценции в этих комплексах от их строения и состава [73, 74].

Для полиядерных Pd(Ni)-Yb(Nd)-содержащих комплексов с функционализированными порфиринами показано, что порфириновый фрагмент является «фотоантенной», аккумулирующей энергию возбуждения на T-уровнях и передающий ее на излучательные уровни ионов лантанидов не только тогда, когда он непосредственно участвует в координации с ионом Ln^{3+} [75]. В работе [76] приведен синтез и проанализированы спектрально-люминесцентные характеристики гетероядерных $\text{Me}^{2+}\text{-Ln}^{3+}$ -комплексов (где Me = Cu, Zn) в зависимости от строения порфириновых лигандов и сенсibiliзирующей (или тушащей) 4f-люминесценцию природы d-металла.

Необходимо также отметить, что из всех типов циклических тетрапирролов только в комплексах с порфиринами наблюдали 4f-люминесценцию ионов Ln^{3+} . В порфиразаинах же, равно, как и в других соединениях этого большого класса, она до недавнего времени оставалась полностью неизученной. При этом, в подавляющем числе упомянутых исследований в качестве лигандов были использованы симметрично замещенные (*мезо*- или β -) тетрапирролы. Но, прежде всего, комплексы на основе несимметрично замещенных циклических тетрапирролов в силу специфики своего строения находят все большее применение в различных областях биомедицины, техники и новейших технологий. В наших последних работах удалось получить достаточно высокие значения квантового выхода 4f-люминесценции иттербия в комплексах с порфиразаинами [77, 78] и несимметричными порфиринами [79–83].

Были также изучены Ln-комплексы с макроциклическими лигандами различных типов — функционализированными краун-эфирами, криптандами, основаниями Шиффа, тетраазамакроциклическими производными, каликс[n]аренами.

Среди криптатов иттербия наиболее высокие значения интенсивности люминесценции получены в том случае, когда октадентатные лиганды содержали в своем составе бипиридиновые и биизохинолиновых фрагменты [84]. При этом наблюдается зависимость интенсивности люминесценции от числа гетероароматических фрагментов, непосредственно вовлеченных в координацию с ионом Ln^{3+} , находящимся внутри макроциклической полости.

Аналогичный вывод был сделан при изучении спектрально-люминесцентных характеристик комплексов неодима с гекса- и октадентатными макроциклическими основаниями Шиффа [85]. Кроме того, в комплексах с этими соединениями удалось создать оптимальное координационное окружение иона-комплексообразователя — во внутренней координационной сфере отсутствуют молекулы воды, снижающие люминесценцию.

Комплексы иттербия и неодима с некоторыми хромофорными краун-эфирами оказались наглядным примером для подтверждения двойственной функции таких лигандов — защитной (за счет их высокой дентатности координационная сфера содержит минимальное количество молекул воды) и сенсibiliзирующей (ароматические фрагменты являются «фотоантеннами») [86, 87]. Тем не менее, в том случае, когда ароматические хромофоры в этих лигандах непосредственно не вовлечены в процесс комплексообразования, уровень 4f-люминесцентных характеристик таких комплексов ниже, чем комплексов с хромофорными криптандами и макроциклическими основаниями Шиффа.

На примере гомобиядерных Yb-Yb и Nd-Nd комплексов с бис-макроциклическими лигандами показано, что эффективность 4f-люминесценции в них выше, чем в комплексах данных элементов с отдельными составными частями лигандов (1,10-фенантролином, бензо-15-краун-5, пиридинсодержащим 12-членным азациклом) по той же причине — двойственности их функции [88]. Один из таких бис-макроциклов (сульфоталеиновая матрица, связанная с двумя тетраазамакроциклами) оказался оптимальным для того, чтобы в комплексе с ним удалось наблюдать люминесценцию ионов Er^{3+} с высокими для них значениями времени жизни люминесценции. В процессе изучения спектрально-люминесцентных свойств гомобиядерных комплексов бис-типа было установлено, что при расстояниях между металлоцентрами, превышающими 10–12 Å, взаимодействием $\text{Ln} \leftrightarrow \text{Ln}$, снижающим выход 4f-люминесценции, можно пренебречь.

Выводы, сформулированные при изучении вышеназванных комплексов, были подтверждены результатами наших исследования комплексных соединений лантанидов с каликс[n]аренами. Применительно к каликс[4]ареновым комплексам основной вывод сводится к тому, что, во-первых, сам каликсареновый ароматический каркас, непосредственно не принимающий участия в комплексообразовании, способствует проявлению до-

статочны высоких люминесцентных характеристик ионов Yb^{3+} и Nd^{3+} , во-вторых, эти характеристики возрастают в комплексах с каликсаренами, содержащими ароматические заместители [89–92]. В гетеробиядерных лантанид-лантанидных комплексах с *para*-трет-бутилкаликс[8]ареном за счет оптимального сочетания диаметра макроциклической полости и ионных радиусов Ln^{3+} удалось наблюдать сенсбилизацию ИК-люминесценции в растворах комплексных соединений [93, 94].

Впервые проведено систематическое исследование комплексных соединений лантанидов с водорастворимыми каликс[4]аренами, функционализированными фосфор- и серусодержащими заместителями, проанализированы состав, строение лигандов и комплексов иттербия и неодима во взаимосвязи с их спектрально-люминесцентными свойствами [95].

В целом, отвечая на вопрос, комплексы с каким типом макроциклических лигандов представляются наиболее перспективными в плане проявления в них ИК-люминесценции, следует исходить из вышеназванных факторов, касающихся дентатности, природы донорных атомов, наличия ароматических или гетероароматических фрагментов, положения триплетных уровней.

Литература

1. Полуэктов Н. С., Кононенко Л. И., Ефрюшина Н. П., Бельтюкова С. В. Спектрофотометрические и люминесцентные методы определения лантаноидов. — К.: Наук. думка, 1989. — 256 с.
2. Bünzli J.-C. G., Choppin G. R. Lanthanide probes in life, chemical and earth sciences. Theory and practice. — Amsterdam: Elsevier, 1989. — 432 p.
3. Hemmilä I. A. Applications of fluorescence in immunoassays. — N.Y.: J. Wiley & Sons, 1991. — 343 p.
4. Tsukube H., Shinoda S., Tamiaki H. Recognition and sensing of chiral biological substrates via lanthanide coordination chemistry // *Coord. Chem. Rev.* — 2002. — Vol. 226. — P. 227–234.
5. Kido J., Okamoto Y. Organo lanthanide metal complexes for electroluminescent materials // *Chem. Rev.* — 2002. — Vol. 102. — P. 2357–2368.
6. Motson G. R., Fleming J. S., Brooker S. Potential applications for the use of lanthanide complexes as luminescent bioabels // *Adv. Inorg. Chem.* — 2004. — Vol. 55. — P. 361–432.
7. Каткова М. А., Витухновский А. Г., Бочкарев М. Н. Координационные соединения редкоземельных металлов с органическими лигандами для электролюминесцентных диодов // *Успехи химии.* — 2005. — Т. 74, № 12. — С. 1193–1215.
8. Ермолаев В. Л., Свешникова Е. Б., Бодунов Е. Н. Индуктивно-резонансный механизм безызлучательных переходов в ионах и молекулах в конденсированной фазе // *Успехи физ. наук.* — 1996. — Т. 166, № 3. — С. 279–302.
9. Hasegawa Y., Wada Y., Yanagida S. Strategies for the design of luminescent lanthanide(III) complexes and their photonic applications // *J. Photochem. Photobiol.: Photochem. Rev.* — 2004. — Vol. 5. — P. 183–202.
10. Ермолаев В. Л., Бодунов Е. Н., Свешникова Е. Б., Шахвердов Т. А. Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения. — Л.: Наука, 1977. — 311 с.
11. Паркер С. Фотолюминесценция растворов. — М.: Мир, 1972. — 616 с.
12. Sabbatini N., Indelli M. T., Gandolfi M. T., Balzani V. Quenching of singlet and triplet excited states of aromatic molecules by europium // *J. Phys. Chem.* — 1982. — Vol. 86, № 18. — P. 3585–3591.

13. Lamture J. B., Hong Zhou Z., Kumar A. S., Wensel T. G. Luminescence properties of terbium(III) complexes with 4-substituted dipicolinic acid analogues // *Inorg. Chem.* — 1995. — Vol. 34, № 4. — P. 864–869.
14. Ельяшевич М. А. Спектры редких земель. — М.: Гостехтеоретиздат, 1953. — 456 с.
15. Petrovas C., Daskas S. M., Lianidou E. S. Determination of tumor necrosis factor α (TNF α) in serum by a highly sensitive enzyme amplified lanthanide luminescence immunoassay // *Clin. Biochem.* — 1999. — Vol. 32, № 4. — P. 241–247.
16. Hemmilä I., Mukkala V.-M. Time-resolution in fluorometry technologies, labels, and applications in bioanalytical assays // *Crit. Rev. Clin. Lab. Sci.* — 2001. — Vol. 38, № 6. — P. 441–519.
17. Heller A. Formation of hot OH bonds in the radiationless relaxations of excited rare earth ions in aqueous solutions // *J. Am. Chem. Soc.* — 1966. — Vol. 88, № 9. — P. 2058–2059.
18. Haas Y., Stein G. Pathways of radiative and radiationless transitions in europium(III) solutions: role of solvents and anions // *J. Phys. Chem.* — 1971. — Vol. 75, № 24. — P. 3668–3681.
19. Kropp J. L., Windsor M. W. Enhancement of fluorescence yield of rare-earth ions by heavy water // *J. Chem. Phys.* — 1963. — Vol. 39, № 10. — P. 2769–2770.
20. Gallagher P. K. Fluorescence of europium(III) in D₂O — H₂O mixtures // *J. Chem. Phys.* — 1965. — Vol. 43, № 5. — P. 1742–1744.
21. Heller A., Brophy V. Liquid lasers: stimulated emission of Nd³⁺ in liquid selenium oxychloride solutions in the $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ transition // *J. Appl. Phys.* — 1968. — Vol. 39, № 9. — P. 1086–1088.
22. Батяев И. М., Шилов С. М., Канева Е. Н. Изучение спектрально-люминесцентных свойств иона Er³⁺ в неорганической апротонной системе GaCl₃-SOCl₂-ErCl₃ // *Журн. прикл. спектроскопии.* — 1986. — Т. 45, № 3. — С. 419–424.
23. Dickens R. S., Parker D., De Sousa A. S., Williams G.J.A. Closely diffusing O-H, amide N-H and methylene C-H oscillators quench the excited state of europium complexes in solution // *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* — 1996. — P. 697–698.
24. Schwendemann T. C., May P.S., Berry M.T., Hou Y., Meyers C.Y. Effect of ligand deuteration on the decay of Eu³⁺ (³D₀) in tris(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedionato)europium(III) // *J. Phys. Chem.* — 1998. — Vol. 102, № 45. — P. 8690–8694.
25. Rieutord A., Vazquez L., Soursac M., Prognon P., Blais J., Bourget P., Mahuzier G. Fluoroquinolones as sensitizers of lanthanide fluorescence: application to the liquid chromatographic determination of ciprofloxacin using terbium // *Anal. Chim. Acta.* — 1994. — Vol. 290. — P. 215–225.
26. Мешкова С. Б., Шапиро Ю. Е., Кузьмин В. Е., Артеменко А. Г., Русакова Н. В., Пыхтеева Е. Г., Большой Д. В. Конформационный анализ комплексов лантана(III) и неодима(III) с перфтор- β -дикетонами // *Коорд. химия.* — 1998. — Т. 24, № 9. — С. 714–718.
27. Кузьмин В. Е., Мешкова С. Б., Артеменко А. Г. Анализ связи интенсивности люминесценции β -дикетонатов лантанидов(III) с их структурой в рамках решеточной модели // *Коорд. химия.* — 2000. — Т. 26, № 9. — С. 705–710.
28. Русакова Н. В., Мешкова С. Б., Венчиков В. Я., Пятосин В. Е., Цвирко М. П. О связи квантового выхода и длительности люминесценции β -дикетонатных комплексов неодима со свойствами лигандов // *Журн. прикл. спектроскопии.* — 1992. — Т. 56, № 5–6. — С. 799–802.
29. Мешкова С. Б., Русакова Н. В., Большой Д. В. Влияние сольватирующей способности растворителей на интенсивность люминесценции трехвалентных ионов неодима и иттербия // *Укр. хим. журн.* — 1992. — Т. 58, № 5. — С. 364–369.
30. Мешкова С. Б., Русакова Н. В., Топилова З. М., Лозинский М. О., Кудрявцева Л. С. Корреляция оптических характеристик разнолигандных β -дикетонатных комплексов неодима и европия со свойствами β -дикетонатов // *Коорд. химия.* — 1992. — Т. 18, № 2. — С. 210–217.
31. Мешкова С. Б., Топилова З. М., Лозинский М. О., Большой Д. В. Тушение люминесценции лантанидов в комплексах с β -дикетонами, содержащими различные фторированные радикалы // *Журн. прикл. спектроскопии.* — 1997. — Т. 64, № 2. — С. 217–220.
32. Мешкова С. Б., Топилова З. М. Изменение соотношения интенсивностей полос ионов неодима в спектрах люминесценции его комплексов со фторсодержащими β -дикетонами // *Укр. хим. журн.* — 1998. — Т. 64, № 10. — С. 89–94.

33. Yanagida S., Hasegawa Y., Wada Y. Remarkable luminescence of novel Nd(III) with low-vibrational hexafluoroacetylacetonate and DMSO-d₆ molecules // *J. Luminescence*. — 2000. — Vol. 87–89. — P. 995–998.
34. Мешкова С. Б., Топилова З. М., Лозинский М. О., Русакова Н. В., Большой Д. В. Перфторпроизводные ацетилацетона — реагенты для высокочувствительного определения Sm, Eu, Nd и Yb // *Журн. аналит. химии*. — 1997. — Т. 52, № 9. — С. 939–943.
35. Коровин Ю. В. Собственная люминесценция иттербия(III) в комплексах с органическими реагентами и использование ее в анализе // Дис. ... канд. хим. наук. — Одесса, 1986. — 145 с.
36. Русакова Н. В. Аналитическое применение 4f-люминесценции неодима в его комплексах с сульфоталейнкомплексами и β-дикетонами: Дис. ... канд. хим. наук. — Одесса, 1989. — 170 с.
37. Яцимирский К. Б., Костромина Н. А., Давиденко Н. К., Крисс Е. Е., Ермоленко В. Е. Химия комплексных соединений редкоземельных элементов. — К.: Наук. думка, 1966. — 493 с.
38. Герасименко Г. И., Тищенко М. А., Полуэктов Н. С. Взаимодействие β-дикетонатов РЗЭ с производными диантипирилметана и использование его для люминесцентного определения европия // *Укр. хим. журн.* — 1980. — Т. 46, № 1. — С. 93–97.
39. Ermolaev V. L., Gruzdev V. P. Novel spectral-kinetic methods for investigation of ligand exchange in labile metal complexes in solutions // *Inorg. Chim. Acta*. — 1984. — Vol. 95, № 4. — P. 179–185.
40. Свешникова Е. Б., Морина В. Ф., Ермолаев В. Л. Механизм переноса энергии от кетонов к атомам редкоземельных элементов. Влияние растворителя и температуры. Внутримолекулярный и диффузионный перенос // *Оптика и спектроскопия*. — 1974. — Т. 36, № 4. — С. 725–732.
41. Bünzli G.-C. G., Mabillaro C., Versin J. R. FT IR fluorometric investigation of rare-earth and metallic ion solvation. Europium perchlorate and nitrate in anhydrous solutions containing dimethyl sulfoxide // *Inorg. Chem*. — 1982. — Vol. 21, № 12. — P. 4214–4218.
42. Бургер К. Сольватация, ионные реакции и комплексообразование в неводных средах. — М.: Наука, 1984. — 317 с.
43. Legendziewicz J., Oczko G., Keller B. Intensity analysis of f-f transitions and luminescence spectra studies on lanthanide compounds in solutions // *Bull. Pol. Acad. Sci.: Chem*. 1986. — Vol. 32, № 5–6. — P. 257–265.
44. Tanaka F., Kawasaki Y., Yamashita S. Preferential solvation of the europium(III) ion in water-non-aqueous solvent mixtures // *J. Chem. Soc. Faraday Trans. Pt.1*. — 1988. — Vol. 84, № 4. — P. 1083–1090.
45. Русакова Н. В., Мешкова С. Б. Селективное люминесцентное определение неодима в комплексах с окрашенными лигандами // *Журн. аналит. химии*. — 1990. — Т. 45, № 10. — С. 1914–1920.
46. Мешкова С. Б., Коровин Ю. В., Полуэктов Н. С., Демешко Д. В. О влиянии о-фенантролина на люминесценцию комплексов иттербия(III) с некоторыми моно- и бисазокрасителями // *Журн. аналит. химии*. — 1987. — Т. 42, № 3. — С. 486–489.
47. Мешкова С. Б. Связь между составом, устойчивостью и спектральными свойствами комплексов 4f-элементов и их применение в люминесцентном анализе: Дис....докт. хим. наук. — Одесса, 2001. — 273 с.
48. Darwent J. R., Flint C. D., Sharpe N. W. Intermolecular energy transfer from phenanthrene to europium in aqueous micellar solution // *J. Chem. Soc., Chem. Commun*. — 1988. — P. 747–748.
49. Peter S., Panigrahi B. S., Viswanathan K. S., Mathews C. K. Fluorescence enhancement of dysprosium, europium and terbium using sodium benzoate-trioctylphosphine oxide-triton X-100 // *Anal. Chim. Acta*. — 1992. — Vol. 260. — P. 135–141.
50. Tachiya M. Reaction kinetics in micellar solutions // *Can. J. Phys*. — 1990. — Vol. 68. — P. 979–991.
51. Полуэктов Н. С., Мешкова С. Б., Коровин Ю. В. Люминесценция комплексов иттербия(III) с некоторыми гетероциклическими азосоединениями и поверхностно-активными веществами // *Укр. хим. журн.* — 1987. — Т. 53, № 8. — С. 844–847.
52. Meshkova S. B., Rusakova N. V., Bolshoi D. V. The directed choice of a ligand for the selective luminescent determination of some lanthanides in the presence of others // *Acta Chim. Hung*. — 1992. — Vol. 129, № 3–4. — P. 317–323.

53. Кузнецова В.В. Влияние температуры на спектрально-люминесцентные свойства комплексных соединений редких земель // Докл. АН БССР. — 1961. — Т. 5, № 5. — С. 203–207.
54. Crosby G. A., Whan R. E., Freeman J. J. Spectroscopic studies of rare earth chelates // J. Phys. Chem. — 1962. — Vol. 66, № 12. — P. 2493–2499.
55. Коровин Ю. В., Мешкова С. Б., Полуэктов Н. С. Люминесцентные свойства комплексов иттербия с производными оксиантрахинона // Журн. прикл. спектроскопии. — 1988. — Т. 48, № 1. — С. 58–61.
56. Коровин Ю. В., Мешкова С. Б., Демешко Д. В., Танцюра Г. Ф. Собственная 4f-люминесценция иттербия в комплексах с морином и кверцетином // Изв. ВУЗов. Хим. и хим. технол. — 1988. — Т. 31, № 3. — С. 43–46.
57. Коровин Ю. В., Русакова Н. В., Цевирко М. П. Итербий-порфірини як новий клас люмінесцентних міток та активаторів електролюмінесцентних приладів близького ІЧ діапазону // Сб. матеріалів спільного конкурсу проєктів Держ. фонду фундамент. досліджень і Білоруського респ. Фонду фундамент. досліджень («ДФФД-БРФФД-2005»). — Київ, 2007. — С. 303–311.
58. Kresinski R. A., Platt A. W. G., Seddon J. A. Lanthanide complexes with O_2PH_2 , $O_2P(CH_2Cl)_2$ and $O_2P(CH_2OH)_2$ ligands: a solid-state tubular micelle // Cryst. Eng. Commun. — 2000. — Vol. 33. — P. 1–6.
59. Wang Y., Li H., Gua L., Gan Q., Li Y., Calzaferri G. Thermally stable luminescent lanthanide complexes in zeolite L // Microporous Mesoporous Mater. — 2009. — Vol. 121. — P. 1–6.
60. Korovin Yu., Rusaikova N. Infrared 4f-luminescence of lanthanides in the complexes with macrocyclic ligands // Rev. Inorg. Chem. — 2001. — Vol. 21, № 3–4. — P. 299–329.
61. Коровин Ю. В., Русакова Н. В. Лантанид-порфирины: спектрально-люминесцентные свойства и применение // Успехи химии порфиринов. — 2007. — Т. 5. — С. 250–272.
62. Dos Santos C.M.G., Harte A. J., Quinn S. J., Gunnlaugsson T. Recent developments in the field of supramolecular lanthanide luminescent sensors and self-assemblies // Coord. Chem. Rev. — 2008. — Vol. 252. — P. 2512–2527.
63. Качура Т. Ф., Севченко А. Н., Соловьев К. Н., Цевирко М. П. Внутримолекулярный перенос энергии электронного возбуждения в порфириновых комплексах иттербия // Докл. АН СССР. — 1974. — Т. 217, № 5. — С. 1121–1124.
64. Tsvirko M. P., Stelmakh G. F., Pyatosin V. E., Solovyov K. N., Kachura T. F. Fluorescence from upper π^* electronic states of lanthanide-porphyrin complexes // Chem. Phys. Lett. — 1980. — Vol. 73, № 1. — P. 80–83.
65. Пыхтеев Д. М., Водзинский С. В., Жилина З. И., Русакова Н. В., Коровин Ю. В. Комплексы иттербия с мезо-тетра(3-пиридил)порфирином и его водорастворимым аналогом // Укр. хим. журн. — 1995. — Т. 61, № 12. — С. 131–135.
66. Коровин Ю. В., Русакова Н. В., Жилина З. И., Водзинский С. В., Ишков Ю. В. Люминесценция ионов иттербия и неодима в комплексах с порфиринами, содержащими ароматические заместители // Укр. хим. журн. — 2002. — Т. 68, № 8. — С. 75–78.
67. Русакова Н. В., Семенишин Н. Н., Жилина З. И., Водзинский С. В., Коровин Ю. В. Синтез и люминесцентные свойства мезо-тетра-(n-алкил)-порфиринов иттербия // Укр. хим. журн. — 2008. — Т. 74, № 7. — С. 3–7.
68. Wong W.-K., Zhu X., Wong W.-Y. Synthesis, structure, reactivity and photoluminescence of lanthanide(III) monoporphyrate complexes // Coord. Chem. Rev. — 2007. — Vol. 251. — P. 2386–2399.
69. Коровин Ю. В., Кузьмин В. Е., Русакова Н. В., Жилина З. И., Водзинский С. В., Юданова И. В. Влияние природы мезо-заместителей в порфинах на излучательную способность ионов иттербия в комплексах с ними // Журн. неорган. химии. — 2003. — Т. 48, № 3. — С. 480–484.
70. Русакова Н. В., Коровин Ю. В., Жилина З. И., Водзинский С. В., Ишков Ю. В. Влияние природы мезо-заместителей и экстра-лигандов на люминесценцию иттербия в комплексах с порфиринами // Журн. прикл. спектроскопии. — 2004. — Т. 71, № 4. — С. 467–471.
71. Foley T. J., Harrison B. S., Knefely A. S., Abboud K. A., Reynolds J. R., Schanze K. S., Boncella J. M. Facile preparation and photophysics of near-infrared luminescent lanthanide(III) monoporphyrate complexes // Inorg. Chem. — 2003. — Vol. 42, № 16. — P. 5023–5032.

72. Korovin Yu. V., Rusakova N. V., Zhilina Z. I., Ishkov Yu. V., Vodzinsky S. V., Dotsenko V. P. Luminescence of ytterbium in binuclear bis(porphyrin) complexes // *Mendeleev Commun.* — 2002. — P. 151–152.
73. Korovin Yu., Zhilina Z., Rusakova N., Kuz'min V., Vodzinsky S., Ishkov Yu. Spectral-luminescent effects in heterometallic complexes of crown-porphyrins // *J. Porphyrins Phthalocyanines.* — 2001. — Vol. 5. — P. 217–220.
74. Русакова Н. В. Влияние природы аниона соли щелочного металла на спектрально-люминесцентные свойства f-s-гетероядерных комплексов на основе краун-порфиринов // *Вісник Одеського національного університету. «Хімія».* — 2009. — Т. 14, № 4. — С. 74–80.
75. Коровин Ю. В., Жилина З. И., Русакова Н. В. Эффект порфириновой фотоантенны в комплексах иттербия и неодима // *Доп. НАН України.* — 2003, № 1. — С. 135–139.
76. Русакова Н. В., Семенюшин Н. Н., Коровин Ю. В. Новый класс моно-, гомо- и гетероядерных комплексов лантанидов с порфиринами, модифицированными аминополикарбонowymi кислотами, как основа полифункциональных спектроскопических зондов // *Доп. НАН України.* — 2009, № 7. — С. 138–143.
77. Русакова Н. В., Кулинич В. П., Журавлев С. А., Шапошников Г. П., Лебедева Т. А., Шабанов Е. В., Коровин Ю. В. Люминесценция комплексов иттербия с октафенилтетраазапорфиринами // *Журн. прикл. спектроскопии.* — 2006. — Т. 73, № 5. — С. 693–696.
78. Журавлев С. А., Коровин Ю. В., Кулинич В. П., Лебедева Т. А., Русакова Н. В., Шапошников Г. П. Спектрально-люминесцентные свойства комплексов лантанидов с тетра(этилендития)порфирином // *Изв. ВУЗов. Хим. и хим. технол.* — 2008. — Т. 51, № 12. — С. 42–44.
79. Русакова Н. В., Журавлев С. А., Жилина З. И., Ишков Ю. В., Кузьмин В. Е., Юданова И. В., Огниченко Л. Н., Коровин Ю. В. Люминесценция иттербия в комплексах с несимметричными порфиринами // *Укр. хим. журн.* — 2006. — Т. 72, № 10. — С. 72–75.
80. Zhuravlyov S., Rusakova N., Korovin Yu. 4f-Luminescence of ytterbium ions in the complexes with asymmetric porphyrins // *J. Alloys Compd.* — 2008. — Vol. 451. — P. 334–337.
81. Semenishyn N. N., Rusakova N. V., Mazepa A. V., Korovin Yu. V. Synthesis of ditopic porphyrins and lanthanide complexes on their basis: luminescent features // *Macroheterocycles.* — 2009. — Vol. 2, № 1. — P. 57–59.
82. Zhuravlyov S. A., Ponomarev G. V., Rusakova N. V., Korovin Yu. V. Synthesis and spectral-luminescence properties of ytterbium complexes with the β -diketonate derivatives of hematorporphyrin // *Macroheterocycles.* — 2009. — Vol. 2, № 1. — P. 60–63.
83. Кузнецова Р. Т., Ермолина Е. Г., Гадиров Р. М., Майер Г. В., Семенюшин Н. Н., Журавлев С. А., Русакова Н. В., Коровин Ю. В. Люминесцентные характеристики комплексов тетрафенилпорфирина и его производных с лютецием // *Оптика и спектроскопия.* — 2009. — Т. 106. — С. 750–755.
84. Коровин Ю. В., Русакова Н. В., Попков Ю. А. Люминесценция иттербия в комплексах с криптанами, содержащими бипиридиновые и биизохинолиновые фрагменты // *Журн. прикл. спектроскопии.* — 2002. — Т. 69, № 1. — С. 79–81.
85. Коровин Ю. В., Лозицкая Р. Н., Русакова Н. В. Инфракрасная люминесценция неодима в комплексах с макроциклическими основаниями Шиффа // *Журн. общей химии.* — 2003. — Т. 73, № 10. — С. 1734–1737.
86. Korovin Yu., Rusakova N. Infrared luminescence of lanthanides in complexes with organic dyes // *J. Fluorescence.* — 2002. — Vol. 12, № 2. — P. 159–161.
87. Коровин Ю. В., Русакова Н. В., Попков Ю. А. Люминесценция лантанидов в комплексах с хромоформными краун-эфирами // *Изв. РАН. Сер. хим.* — 2002, № 12. — С. 2138–2140.
88. Коровин Ю. В., Русакова Н. В., Попков Ю. А., Доценко В. П. Люминесценция иттербия и неодима в комплексах с бис-макроциклическими лигандами // *Журн. прикл. спектроскопии.* — 2002. — Т. 69, № 6. — С. 732–735.
89. Shevchuk S., Rusakova N., Turianskaya A., Korovin Yu., Nazarenko N., Gren A., Shapiro Yu. Novel ytterbium complexes of two calix[4]resorcinarenes // *Anal. Commun.* — 1997. — Vol. 34. — P. 201–203.
90. Shevchuk S. V., Alexeeva E. A., Rusakova N. V., Korovin Yu. V., Bacherikov V. A., Gren A. I. Some new properties of calixarenes: the luminescence of four lanthanide ions in calixarene complexes // *Mendeleev Commun.* — 1998. — P. 112–113.

91. *Shevchuk S., Rusakova N., Turianskaya A., Korovin Yu., Nazarenko N., Gren A.* Infrared luminescence of ytterbium ion in complexes with calix[4]resorcinarenes // *J. Fluorescence.* — 1998. — Vol. 8, № 3. — P. 225–228.
92. *Shevchuk S., Rusakova N., Turianskaya A., Korovin Yu., Nazarenko N., Gren A.* Luminescence of neodymium ion in complexes with calix[4]resorcinarenes // *Asian J. Spectrosc.* — 1999. — Vol. 3, № 4. — P. 155–160.
93. *Коровин Ю.В.* Люминесценция лантанидов в комплексах с каликс[4]аренами // *Укр. хим. журн.* — 2000. — Т. 66, № 5–6. — С. 101–105.
94. *Коровин Ю. В., Шевчук С. В., Бачеригов В. А., Русакова Н. В., Алексеева Е. А., Грень А. И.* Сенситивизация инфракрасной люминесценции ионов неодима и иттербия в биядерных комплексах с *n*-трет-бутилкаликс[8]ареном // *Журн. неорган. химии.* — 2000. — Т. 45, № 9. — С. 1513–1517.
95. *Кость С. С., Русакова Н. В., Мустафина А. Р., Коровин Ю. В.* Спектрально-люминесцентные свойства комплексов неодима и иттербия с псульфонатотиакаликс[4]ареном // *Укр. хим. журн.* — 2009. — Т. 75, № 2. — С. 65–69.

Н. В. Русакова

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

РОЗВИТОК ПІДХОДІВ ДО ПРОБЛЕМИ ПІДВИЩЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ ЛАНТАНІДІВ У КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУКАХ З ОРГАНІЧНИМИ ЛІГАНДАМИ

Резюме

Розглянуті та узагальнені результати систематичних досліджень, що запроваджуються у Фізико-хімічному інституті ім. О. В. Богатського НАН України, які відносяться до розробки методів підвищення ефективності 4f-люмінесценції у близькій ІЧ-області спектру лантанідів в їх комплексних сполуках з органічними лігандами різних типів.

Ключові слова: лантаніди, органічні ліганди, комплексні сполуки, люмінесценція.

N. V. Rusakova

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

DEVELOPMENT OF APPROACHES TO PROBLEM OF INCREASE OF LUMINESCENCE EFFICIENCY OF LANTHANIDES IN COMPLEX COMPOUNDS WITH ORGANIC LIGANDS

Summary

The results of systematic researches have been carried out on the A. V. Bogatsky Physico-Chemical Institute of the NAS of Ukraine are considered and generalized. These researches behave to development of methods of increase of 4f-luminescence efficiency in the near IR-spectral region of lanthanides in their complex compounds with organic ligands of different types.

Key words: lanthanides, organic ligands, complex compounds, luminescence.

УДК 543: 242.48. 422.7.546:171.6

А. Н. Чеботарев, И. С. Ефимова, С. В. Качан

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

КОМПОНЕНТНЫЙ СОСТАВ И ХИМИКО-АНАЛИТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РЕДОКС-СИСТЕМ ПРИ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ ПЕРЕМЕННОЙ ВАЛЕНТНОСТИ

Рассмотрены и проанализированы спектрофотометрические методики определения ионов металлов переменной валентности, основанные на редокс-превращениях компонентов химической системы. Показана принципиальная связь компонентного состава окислительно-восстановительного процесса, а также природы аналитической формы с селективностью предложенной редокс-реакции. Установлено, что взаимное окисление-восстановление иона металла с органическим реагентом, обуславливает высокую селективность данной реакции и может быть положена в основу соответствующей спектрофотометрической методики его определения, которая не требует предварительных стадий маскирования или отделения сопутствующих ионов и макросовны анализируемого образца.

Ключевые слова: органический реагент, редокс-система, спектрофотометрия, определение металлов.

Несмотря на постоянное развитие и унификацию новейших инструментальных методов химического анализа [1–5], молекулярная спектроскопия остается практически незаменимой в процессе решения задач, направленных на определение микроколичеств различных металлов (М) в сложных по составу объектах [6–8]. За последние несколько десятилетий, значительно расширилось число подходов при разработке новых спектрофотометрических (СФМ) методик определения М в вариантах пропускания [9–13], диффузного отражения [14–15] или визуальной цветометрии [8, 16–18], основанные на реакциях с участием органических реагентов (ОР) различных классов. Известно [8, 19–22], что рациональное использование реакций и процессов в химическом анализе возможно лишь в том случае, если изучены и установлены физико-химические особенности рассматриваемой системы: оптимальные условия, состав, устойчивость, химико-аналитические характеристики образующихся продуктов взаимодействия и в первую очередь — чувствительность, селективность. Все выше перечисленные параметры реакции, в значительной степени зависят от природы компонентов химической системы. При этом, физико-химико-аналитические характеристики продуктов определяют перспективность данной реакции в химическом анализе и выбор соответствующей аналитической формы [8, 22–24].

Как правило, в основе большинства СФМ методик определения ионов М, с участием ОР лежат процессы образования комплексного соединения (КС),

согласно кислотно-основной теории Льюиса [25, 26]. Однако, существует ряд реакций, требующих предварительного преобразования компонентов химической системы [27–30]. Один из наиболее существенных и радикальных способов такого преобразования, возможен вследствие окислительно-восстановительных реакций (**ОВР**) между компонентами реакционной среды. Известны такие методы [31–33] в основе которых лежат окислительно-восстановительные процессы с участием компонентов при воздействии внешнего потенциала, например вольтамперометрические, которые занимают самостоятельное место в аналитической химии и в данной работе не рассматриваются.

При разработке СФМ методики определения иона M в основу которой положена соответствующая ОВР, в качестве аналитической формы, используют несвязанную форму ОР (зачастую окисленную) либо КС образованное между преобразованным лигандом и ионом M в его новой степени окисления. В результате такого типа взаимодействия возможно усиление сопряженности химических связей в структуре КС и, как следствие, bathochromного сдвига максимума поглощения или разрушением хромофорной системы ОР, сопровождающееся гипсохромным сдвигом, вплоть до образования простейших неорганических соединений, таких как CO_2 , H_2O и др. [34–41]. Следует отметить, что величина изменения окислительно-восстановительного потенциала (**ОВП**) химической системы, в свою очередь предопределяет контрастность реакции, сопровождающаяся значительным сдвигом максимумов светопоглощения иногда до 200–250 нм, как в длинно- так и в коротковолновую области спектра [31–32, 42–43]. Способность ряда органических соединений, выступающих в качестве ОР к окислению либо восстановлению, обусловлена особенностями их строения, наличием определенных групп атомов ($-N=O$, $-N=N-$, $-N^+=-CH=O$, $-NH_2$ и т. д.) в структуре их молекул [38–41], а также величиной их стандартного или нормального редокс-потенциала [44–46]. Однако, зачастую величина ОВП редокс-пары иона M или ОР, является недостаточной для осуществления ОВР и требует использования дополнительных активационных факторов [33]. Известно, что в некоторых СФМ исследованиях используется введение в реакционную систему вспомогательных редокс-компонентов (Na_2S , H_2O_2 , $KBrO_3$, $NaIO_4$ и т. д.) выполняющие функцию преобразователей ОР или иона M .

В целом, в зависимости от числа компонентов, принимающих участие в процессе, а также природы и состава аналитической формы, окислительно-восстановительные реакции между M и ОР, нами разделены на следующие группы: **а)** изменение степени окисления иона M , путем введения в систему вспомогательного компонента (окислителя/восстановителя); **б)** структурные и молекулярные преобразования ОР с участием вспомогательного компонента системы; **в)** взаимное окисление-восстановление иона M и ОР с образованием в качестве аналитической формы нового органического соединения (**Iв**) или комплекса (**IIв**), между новой формой ОР и ионом M в иной степени окисления.

В таблице приведены примеры ОР, используемые для СФМ определения ионов M в различных объектах, в основе которых лежат окислительно-восстановительные процессы протекающие по одному из выше приведенных вариантов.

Таблица

Химико-аналитические характеристики редокс-систем при спектрофотометрическом определении ионов металлов

Ион	Вариант реакции	Органический реагент	Условия реакции, метод, аналитический сигнал	Объект анализа	Предел обнаружения, линейность градуировочного графика	Селективность	Литература
Se(IV)	а	Кристаллический фиолетовый	[SbCl ₆] ⁻ , рН 6, экстракция (толуол), СФМ, A [↑] _{орг.фаз., 615 нм}	Питьевые и минеральные воды «Боржоми», «Ветлужская»	5·10 ⁻⁵ мг/л, 1·10 ⁻⁴ –1·10 ⁻³ мг/л	С	[53, 54]
V(IV)	а	Батофенантролин	Аскорбиновая кислота, ферроцианид калия	Горные породы	—	М	[55]
Se(IV)	б	Индигокармин	С (Na ₂ S) = 1·10 ⁻² М, СФМ, A [↑] _{610 нм}	Препараты «Морской кальций», «Мульти-табс»	0,05 мкг/мл	М	[56]
Cr(VI)	б	Мелуриин	КВrO ₃ , СФМ, A [↓] _{305 нм}	Окись магния, хлороводородная кислота	0,0007 мкг/мл	С	[47]
Cu(II)	а	Тиомочевина	СФМ, A [↑] _{820 нм}	—	до 0,2·10 ⁻² моль/л	С	[57]
Fe(III)	б	Феногиазин	Качественно в присутствии NaNO ₂ , зеленая окраска	—	—	М	[58]
Ir(IV), Rh(III)	б	N-метилдифениламин-4-сульфокислота (МДФАСК)	Сосуд Бударина (МДФАСК, NaIO ₄ , H ₂ SO ₄), СФМ, A [↑] _{513 нм}	Платиновый концентрат (КП-5)	2·3·10 ⁻³ мас. %	С	[59]
Ag(I)	б	Ферроин (комплекс 1,10-фенантролина с Fe(II))	рН 5,0-5,2, С _{ферроин} = 1,6·10 ⁻⁵ М, СН ₂ SO ₅ = 4,0·10 ⁻⁴ М, СФМ, A [↓] _{508 нм}	Природная вода	3,0 нг/мл, 3,0–40,0 нг/мл	С	[49, 60]

Продолжение таблицы

Ион	Вариант реакции	Органический реагент	Условия реакции, метод, аналитический сигнал	Объект анализа	Предел обнаружения, линейность градуировочного графика	Селективность	Литература
Cr(VI)	б	о-Дианизидин	H ₂ O ₂ , СФМ, A [↑] _{453-475 нм}	—	0,002 мкг/мл	М	[61, 62]
Cr(VI)	б	Тролеолин 00	pH 0-3, H ₂ O ₂ , СФМ	—	0,1 мкг/мл	С	[62, 63]
Se(IV)	Ив		pH = 1, СФМ, A [↓] _{530 нм}	—	—	—	[64, 65]
Ir(IV)	б	4-Амино-4'-метокси-сидифениламин (вариаминовый синий — ВС)	Сосуд Бударина (ВС, КЮ ₄ , ацетон), СФМ, A [↑] _{540 нм}	Модельные растворы	3 · 10 ⁻⁵ мкг/мл	—	[66, 67]
Hg(II)	Пв		pH 3, экстракция, СФМ, A [↑] _{орг.фазы, 605нм}	—	—	С	[68]
Ru(VI)	б	Трифениламин-4-сульфооксилогта (ТФАСК)	Сосуд Бударина (ТФАСК, NaIO ₄ , H ₂ SO ₄), СФМ, A [↑] _{700 нм}	Модельные растворы	4 · 10 ⁻⁴ –2 · 10 ⁻³ мг/л	С	[67]
Rh(III)				Платиновый концентрат			
St(VI)	Пв	1,5-Дифенилкарбазид	1 %-й раствор ДФК, СФМ, A [↑] _{590 нм}	Природная вода	0,05 мкг/мл, 0,05-0,5 мкг/мл	С	[69-70]
Au	б	Нитробриллиантовый зеленый	СНС ₃ , экстракция, СФМ	—	0,005 мкг/мл	С	[71]

Продолжение таблицы

Ион	Вариант реакции	Органический реагент	Условия реакции, метод, аналитический сигнал	Объект анализа	Предел обнаружения, линейность градуировочного графика	Селективность	Литература
Mn(VII)	IV	6-Метокси-2-метилтио-4-пиримидинкарбоновая кислота	$\approx 25\%$ NaOH, СФМ, $A \uparrow_{508 \text{ нм}}$	—	$1 \cdot 10^{-5}$ мг-экв/мл	C	[72,73]
Os(VI)	IV	Гидразид родамина 6Ж	$\varepsilon=7,4 \cdot 10^4$, СФМ, $A \uparrow_{530 \text{ нм}}$	Отработанные (смывные) растворы	0,01 мкг/мл	C	[74, 75]
		Гидразид родамина С	$\varepsilon=6,6 \cdot 10^4$, СФМ, $A \uparrow_{556 \text{ нм}}$				
Os(VIII)	IV	Гидразид родамина 6Ж	$\varepsilon=1,5 \cdot 10^5$, СФМ, $A \uparrow_{582 \text{ нм}}$				
		Гидразид родамина С	$\varepsilon=1,5 \cdot 10^5$, СФМ, $A \uparrow_{567 \text{ нм}}$				
Сu(II)	IV	N, N-Диметиланилин и 3-Метил-2-бензотиазоллин гидразон	H_2O_2 , NH_4OH , СФМ, $A \uparrow_{590 \text{ нм}}$	Речная вода	$1,3 \cdot 10^{-3}$ нг/мл	C	[76]
V(V), Mn(VII)	IV	Метилловый оранжевый	pH 0-2 (H_2SO_4), $C_{\text{красителя}}=2 \cdot 10^{-4}$ М, СФМ, $A \downarrow_{500 \text{ нм}}$	Модельные растворы	—	—	[77]
		2-(2-Окси-3-бензо-1-нафтилазо)бензолсульфокислота	pH 0-2 (H_2SO_4), $C_{\text{красителя}}=2 \cdot 10^{-4}$ М, СФМ, $A \downarrow_{470 \text{ нм}}$				

Окончание таблицы

Ион	Вариант реакции	Органический реагент	Условия реакции, метод, аналитический сигнал	Объект анализа	Предел обнаружения, линейность градуировочного графика	Селективность	Литература
Cr(VI)	Пв	4-Сульфо-2(4'-сульфо)нафталин-1'-азо)нафтола-1 (кармазин — КАН)	рН 2, СФМ, А [↑] _{620 нм}	Сточные воды	0,43 мкг/мл	В	[52, 79]
			рН 6-7, диметилсульфоксид, СФМ, А [↑] _{600-610 нм}		0,005 мг/мл		
Mn(VII)			СФМ, рН 2, А [↑] _{370 нм} , рН 6, А [↑] _{430 нм}	Белые сухие вина, легированная сталь (УНЛ 8в, У1к)	0,88 мкг/мл, 0,30 мкг/мл	В	[42, 79, 82, 83]
			рН 1, 75 (рН 10), ацетонитрил СФМ, А [↑] _{360, 640 нм}		0,10 мкг/мл, 0,42 мкг/мл		
Fe(III)	б	1-Нитро-2-нафтол	КВrO ₃ , рН 8, вольтамперометрия	—	0,08 нм	В	[86]
Mo(VI)	б	2-Аминофенол	Н ₂ O ₂ , рН 5, 0, СФМ, А [↑] _{430 нм}	Природные и сточные воды	0,10 нг/мл	В	[87]
			Н ₂ O ₂ , СФМ, А [↑] _{465 нм}		0,027 нг/мл		
V(IV, V)	Пв	Метилтимоловый синий SPADNS	СФМ, А [↑] _{440 нм}	Речная вода	0,5 мкг/л, 1.0-150 мкг/л	С	[89, 90]
			СФМ, А [↑] _{510 нм}		3,5 мкг/л, 5.0-100.0 мкг/л		

А[↑] — увеличение (А[↓] — уменьшение) светопоглощения раствора с ростом концентрации определяемого иона; «В» — высокоселективная реакция, определение не требует стадии маскирования мешающих ионов; «С» — среднеселективная реакция, определение требует отделения (маскирования) мешающих ионов (не более 4-х); «М» — малоселективная реакция, определение требует устранения (более 5-ти) мешающих ионов;

Известно [31, 91], что при участии ионов M в ОВР, обязательным условием, являются способность иона M к существованию в различных степенях окисления и достаточная величина ОВП их редокс-пар. Таких ионов M переменной валентности, которые могут вступать в соответствующие реакции с ОР, без введения вспомогательного редокс-компонента, ограниченное количество и они занимают особое место в аналитической химии, например: Fe, V, Co, Mn, Ce, Cr, Se, Hg, Pt, Cu и др. Если компонентный состав редокс-системы, отвечает этим требованиям, то может быть достигнута высокая избирательность такой реакции при определении иона M в присутствии других ионов. Подтверждением сказанного, служат приведенные в таблице примеры редокс-реакций, получившие применение в химическом анализе и отличающиеся разной степенью селективности.

Немаловажным, является подбор соответствующего ОР, а иногда и целенаправленный синтез [92] с целью использования его в качестве редокс-реагента. Из множества органических соединений, лишь отдельные их классы способны вступать в ОВР с ионами M , в состав молекул которых, как правило, входят группировки состоящие из электроннодонорных атомов азота, кислорода, серы, фосфора или их возможных сочетаний [39]. С учетом выше изложенного и приведенных в таблице примеров, можно констатировать, что при подборе ОР особенно важным и необходимым является наличие атомов азота в составе органической молекулы, которые как правило, проявляют в разной степени основные свойства. При этом, азотсодержащие группировки в составе органической молекулы совместно со структурными заместителями различной природы ($-OH$, $-COOH$, $-NH_2$, $-CONH_2$, F^- и т. д.), способны к образованию функционально-аналитических групп (ФАГ) с развитой системой сопряженных связей [93], что в целом и обуславливает хромофорные свойства молекулы ОР [94]. В ходе участия ОР и иона M в таких ОВР, зачастую происходит окисление ОР, что приводит к усилению или ослаблению системы хромофорных связей, и как следствие, значительному бато- или гипсохромному сдвигу максимумов поглощения системы в целом. Следует отметить, что за счет воздействия на систему хромофорных связей ОР путем введения в реакционную среду, например, донорно-акцепторных растворителей, возможны заметные изменения как их кислотно-основных свойств, так и химико-аналитических характеристик [28]. Данный факт, указывает на преимущества СФМ в УФ- или видимой области спектра по сравнению с другими физико-химическими методами при разработке соответствующих методик определения ионов M , в основе которых положена соответствующая ОВР.

Как следует из таблицы, в основу большинства СФМ методик определения ионов M переменной валентности, положены ОВР протекающие по варианту б, в ходе которых происходят структурные и молекулярные преобразования ОР с дополнительным редокс-компонентом системы. Однако, по нашему мнению, при целенаправленном выборе того или иного варианта (а, б или в) осуществления ОВР между ионом M и ОР, можно достигнуть высокой селективности данной реакции, вследствие ее специфичности и в разной степени многофакторности реализующихся процессов в

редокс-системе. На основании выше изложенного, можно утверждать, что реализация ОВР по варианту **Пв**, является наиболее предпочтительна при разработке методик полу- или количественного определения ионов **М** переменной валентности в сложных по макросоставу объектах. Преимущество варианта **Пв**, проявляется в возможности достижения высокой селективности за счет целенаправленного подбора реагирующих компонентов системы, согласно величинам их ОВП. К тому же, для осуществления реакции по варианту **Пв**, с образованием в качестве аналитической формы нового КС, необходимо соблюдение ряда дополнительных условий: — достаточная величина ОВП редокс-пары иона **М** и ОР без введения вспомогательных веществ; — способность к комплексообразованию иона **М** в новой степени окисления; — наличие в структуре преобразованного ОР, устойчивой ФАГ способной к связыванию металла-комплексообразателя; — оптимальная кислотность среды, обуславливающая стабильное существование новых реакционно-способных форм, как иона **М** так и ОР. Соблюдение всех выше перечисленных и необходимых условий для осуществления взаимодействия ионов **М** и ОР по варианту **Пв**, значительно сужает круг реагирующих компонентов среди тех которые могут участвовать в ОВР, что несомненно приводит к повышению селективности данной химической реакции.

При разработке новых, высокоселективных СФМ методик определения ионов **М** переменной валентности, учитывались все выше изложенные особенности протекания соответствующих ОВР с участием ОР. Примером такого типа реакций, протекающих по варианту **Пв**, может служить реакция представителя класса азокрасителей — 4-сульфо-2(4'-сульфонафталин-1'-азо)нафтола-1 (кармоазин—КАН) с ионами металлов в их высших степенях окисления. Так, авторами [95, 96], была предпринята попытка использования КАН, в качестве редокс-реагента по отношению к хрому(VI). Однако, данная ОВР не получила практического применения в аналитической химии, по причинам ее недостаточной чувствительности, а также в силу неопределенности физико-химических свойств продуктов реакции и сложности протекающего процесса взаимного окисления-восстановления реагирующих компонентов. Нами установлено [78, 79, 83], что КАН также способен взаимодействовать с ионами Hg(II)/Hg(I) (0,91 В); Se(VI)/Se(IV) (1,15); V(V)/V(III) ($\approx 1,5$ В); Mn(VII)/Mn(II) (1,51 В) и Ce(IV)/Ce(III) (1,74 В), с последующим их связыванием в прочные комплексы с его окисленной формой (вариант **Пв**), в связи со значительной величиной ОВП их редокс-пар. Следует отметить, что Fe(III) не вступает во взаимодействие с КАН в широком интервале pH, при разных соотношениях реагирующих компонентов и нагревании, вследствие недостаточной величины ОВП его редокс-пары ($E_{\text{Fe(III)/Fe(II)}} = 0,77$ В). При взаимодействии Hg(II) и Cr(VI) с КАН, происходит окисление реагента до азоксисоединения (кармоазона) с усилением сопряженности связей электроннодонорных атомов азота азогруппы и атома кислорода гидроксогруппы с π -электронами нафтолового кольца, что проявляется в виде батохромного сдвига максимума поглощения системы на ≈ 80 – 90 нм [42, 52, 80]. Однако, в случае Mn(VII), Se(VI), V(V) и Ce(IV), характеризующиеся сравнительно большими значениями ОВП,

комплексообразование сопровождается частичной деструкцией молекулы КАН по азогруппе, что в свою очередь, приводит к нарушению сопряженности связей в хромофорной группировке и гипсохромному сдвигу максимумов поглощения до 400 нм и ниже [42, 79].

Установлено, что необходимым условием взаимного окисления-восстановления иона М и КАН по варианту Пв, наряду с достаточно большой величиной потенциала редокс-пары М, является существование последнего в кислородсодержащей (оксо- или гидроксо-) форме [79]. Известно, что поливалентные ионы М в растворах, могут существовать в различных кислотно-основных формах, некоторые из которых ограничиваются достаточно узкими интервалами кислотности [29]. При этом, в ОВР с молекулой КАН взаимодействует одна из возможных форм иона М при определенном значении рН среды, что может служить дополнительным фактором, определяющим специфичность данной реакции в присутствии других ионов способных реагировать с КАН.

С учетом перспективности реакций ионов М с КАН [79], нами разработаны соответствующие СФМ методики их определения в вариантах пропускания, диффузного отражения или визуальной колориметрии, пригодные для анализа сложных по составу объектов, как в стационарных, так и в нелабораторных условиях. Разработаны СФМ методики определения ионов Hg(II) в сточных водах промышленных производств, в варианте пропускания на уровне 0,005 мг/л, диффузного отражения (0,001 мг/л) и визуальной колориметрии [79, 80, 81]. Предложены методики определения иона Mn(II), предусматривающие стадию его предварительного окисления до Mn(VII), при анализе сухих белых вин и легированной стали, в варианте пропускания (рН 2 — 0,88 мкг/мл; рН 6 — 0,30 мкг/мл), диффузного отражения (рН 2 — 0,90 мкг/мл; рН 6 — 0,10 мкг/мл) и визуальной колориметрии [79, 82]. В качестве реальных объектов при определении суммарного содержания ионов Се, использованы корень валерианы и биологически-активная добавка «Спирулина», анализ которых возможно проводить в варианте пропускания на уровне 0,10 мкг/мл и 0,42 мкг/мл, в зависимости от выбранной аналитической длины волны [79, 81, 84, 85]. Все методики отличаются хорошей воспроизводимостью, точностью и достоверностью, осуществление которых не требует предварительных стадий маскирования, отделения сопутствующих ионов или макроосновы анализируемого образца. Следует отметить, что высокая селективность разработанных методик, является следствием реализации ОВР реагирующих компонентов по варианту Пв, независимо от особенностей проведения реакции, как в растворах, так и на поверхности твердых материалов.

Таким образом, в данной работе рассмотрены ОР, используемые в редокс-реакциях СФМ определения ионов М переменной валентности. Проведен анализ особенностей и возможных вариантов взаимодействия таких ионов с ОР в редокс-системах. Показана принципиальная связь компонентного состава окислительно-восстановительного процесса, а также природы аналитической формы с селективностью предложенной редокс-реакции. Установлено, что взаимное окисление-восстановление иона М с ОР, предо-

пределяет высокую селективность данной реакции и может быть положена в основу соответствующей СФМ методики его определения, которая не требует предварительных стадий маскирования или отделения сопутствующих ионов и макроосновы анализируемого образца.

Литература

1. *Майстренко В. Н., Хамитов Р. З., Будников Г. К.* Эколого-аналитический мониторинг суперэкококисантов. — М.: Химия, 1996. — 320 с.
2. *Харитонов Ю. Я.* Аналитическая химия: Количественный анализ. Физико-химические (инструментальные) методы анализа. — М.: Высшая школа, 2005. — 559 с.
3. *Большаков А. А., Ганев А. А., Немец В. М.* Перспективы аналитической атомной спектроскопии. // *Успехи химии.* — 2006. — 75(4). — С. 322-338.
4. *Аналитическая химия. Проблемы и подходы: В 2 т. Т. 1:* пер с англ. / под ред. Кельнера Р., Мерме Ж.-М., Отто М., Видмер М. — М.: Мир: ООО «Издательство АСТ», 2004. — 728 с.
5. *Отто М.* Современные методы аналитической химии: В 2 т. Т. 2: пер. с нем. / Под ред. А. В. Гармаша. — М.: Техносфера, 2004. — 281 с.
6. *Набиванец В. Й., Сухан В. В., Калабина Л. В.* Аналітична хімія природного середовища. — К.: Либідь, 1996. — 303 с.
7. *Садименко Л. П.* Современные физико-химические методы анализа промышленных и природных объектов. — М.: Химия, 1986. — 304 с.
8. *Золотов Ю. А., Иванов В. М., Амелин В. Г.* Химические тест-методы анализа. — М.: Едиториал УРСС, 2002. — 304 с.
9. *Rezaei B.* Spectrophotometric determination of manganese(VII) using benzyltriphenylphosphoniumchloride as a new reagent and application of artificial neural of determination // *Ж. аналит. химии.* — 2006. — Т. 61, № 11. — С. 1165–1169.
10. *Чеботарев А.Н., Шафран К.Л.* Сорбционно-спектрофотометрическое определение молибдена в растительных материалах. // *Укр. хим. журн.* — 2000. — Т. 66, № 3–4. — С. 36–39.
11. *Камбурова М.* Хлорид иоднитротетразола — новый аналитический реагент для экстракционно-фотометрического определения марганца(VII) // *Ж. аналит. химии.* — 1995. — Т. 50, № 6. — С. 614–617.
12. *Чеботарев А. Н., Шафран К. Л.* Сорбционно-спектро-фотометрическое определение титана (IV) и галлия (III) в иловых отложениях. // *Известия ВУЗов. Химия и хим. технология.* — 2000. — Т. 43, № 5. — С. 31–33.
13. *Чеботарев А. Н., Паладенко Т. В., Щербаклова Т. М.* Взаимодействие бромтимолового синего с поверхностью катионитов, модифицированных катионными ПАВ // *Изв. ВУЗов. Химия и хим. технология.* — 2002. — Т. 45, № 5. — С. 99–103.
14. *Иванов В. М., Морозко С. А., Сабри Масуд.* Тест-методы в аналитической химии. Реакция на уран (VI) и его определение методом спектроскопии диффузного отражения // *Ж. аналит. химии.* — 1995. — Т. 50, № 12. — С. 1280–1287.
15. *Иванов В. М., Морозко С. А., Качин С. В.* Тест-методы в аналитической химии. Обнаружение и определение кобальта иммобилизованным 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом // *Ж. аналит. химии.* — 1994. — Т. 49, № 8. — С. 857–861.
16. *Гузенко Е. М.* Твердофазно-пректрофотометрическое и тест-определение хрома (VI) в водах в динамическом режиме: Дис. ... канд. хим. наук: 02.00.02. — Одесса, 2009. — 154, с.
17. *Никитина Н. А.* Тест-методы химического анализа с визуальной индикацией: метрологическое обеспечение, новые тест-системы: Дис.... канд. хим. наук: 02.00.02. — Харьков, 2006. — 141 с.
18. *Цюкало Л. Є.* Іммобілізовані на поверхні кремнезему фталексони-твердофазні реагенти для сорбційно-спектрофотометричного і візуального тест-визначення Pb(II), Zn(II), F⁻ і C₂O₄²⁻: Автореф. дис. ...канд. хим. наук: 02.00.02. — Київ, 2006. — 22 с.
19. *Гусева Г. Б., Антина Е. В.* Комплексообразование в системе валينات кобальта(II)-α,α-дипирроллиметен // *Кординац. химия.* — 2005. — Т.31, № 3. — С. 177–178.
20. *Гавриш С. П.* Окислительно-восстановительные и спектральные характеристики комплексов меди (II, III) та никеля (II, III) с диоксотетраазалигандами: Дис. ...канд. хим. наук: 02.00.02. — Киев, 1993. — 193 с.

21. Марченко З. Фотометрическое определение элементов. — М.: Мир, 1971. — 324 с.
22. Шемякин Ф. М. и др. Аналитическая химия. — М.: Высш. шк., 1973. — 559 с.
23. Основы аналитической химии. Общие вопросы. Методы разделения: В 2 кн. Кн.1. / Под ред. Золотова Ю. А. — М.: Высш. шк., 1996. — 383 с.
24. Основы аналитической химии. Методы химического анализа: В 2 кн. Кн.2. / Под ред. Золотова Ю. А. — М.: Высш. шк., 1996. — 461 с.
25. Кукушкин Ю. Н. Кислоты и основания в координационной химии // Сорос. образ. журн. — 1998, №1. — С. 28–32.
26. Кукушкин Ю. Н. Химия молекул, координированных ионами металлов // Сорос. образ. журн. — 1997, №12. — С. 59–64.
27. Пилипенко А. Т., Сафронова В. Г., Фалендыш Е. Р. Влияние органических растворителей на комплексообразование цинка и меди с хромазуолом // Ж. аналит. химии. — 1981. — Т. XXXVI, Вып. 4. — С. 657–662.
28. Фиалков Ю. А. Растворитель как средство управления химическим процессом. — Л.: Химия, 1990. — 240 с.
29. Назаренко В. А., Антонович В. П., Невская В. М. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. — М.: Атомиздат, 1979. — 192 с.
30. Чеботарев А. Н., Ефимова И. С., Шевченко М. В., Качан С. В. Физико-химическое активирование реакции комплексообразования хрома (VI) с 4-сульфо-2(4'-сульфонафталин-1'-азо)нафтолом-1 // Вестн. ОНУ имени И. И. Мечникова, Химия. — 2007. — Т. 12, Вып. 2. — С. 111–119.
31. Никольский В. П. Комплексообразование в окислительно-восстановительных системах. — Н. Новгород.: Душанбе, 1972. — 159 с.
32. Хенце Г. Полярграфия и вольтамперометрия. Теоретические основы и аналитическая практика. — М.: Бином. Лаборатория знаний, 2008. — 284 с.
33. Крюкова Т. А., Синякова С. Н., Арефьева Т. В. Полярграфический анализ. — М.: Госхимиздат, 1959. — 772 с.
34. Панкратов А. Н. Электронная структура и реакционная способность ароматических и гетероциклических аминсоединений — аналитических редокс-реагентов // Тез. докл. Поволжской конф. по аналит. химии. — Казань, 2001. — С. 75.
35. Авилов В. В. Спектрофотометрическое изучение поведения окислительно-восстановительных индикаторов // Акад. Наук СССР, Тр. Комиссии по аналит. химии. — 1958. — Т. VIII(XI). — С. 227–235.
36. Резников В. А. Химия азотсодержащих органических соединений. — Новосибирск: Новосибир. гос. ун-т, 2006. — 130 с.
37. Савин С. Б., Кузин Э. Л. Электронные спектры и структура органических реагентов. — М.: Наука, 1974. — 277 с.
38. Гауптман З., Грефе Ю., Ремане Х. Органическая химия. — М.: Химия, 1979. — 831 с.
39. Морисон Р., Бойд Р. Органическая химия. — М.: Мир, 1974. — 1132 с.
40. Шабаров Ю. С. Органическая химия. — М.: Химия, 1994. Т.1,2. — 847 с.
41. Терней А. Современная органическая химия. — М.: Мир, 1981. Т.1,2. — 1329 с.
42. Чеботарев А. Н., Ефимова И. С., Гузенко Е. М., Щербакова Т. М. Особенности комплексообразования ионов ртути(II), хрома(VI), марганца(VII) и церия(IV) с 4-сульфо-2(4'-сульфонафталин-1'-азо)нафтолом-1 // Тез. докл. XXIII междунар. Чугаевской конф. по координац. химии. — Одесса, 2007. — С. 247–248.
43. Шлефер Г. Л. Комплексообразование в растворах. — М.: Химия, 1964. — 379 с.
44. Марьянов Б. М., Екельчик И. В. Хемометрический подход к непрямому потенциометрической определению компонентов окислительно-восстановительной пары // Ж. аналит. химии. — 2001. — Т.56, № 7. — С. 714–720.
45. Дружинин А. А. Роль симметрии граничных молекулярных орбиталей реагентов в окислительно-восстановительных каталитических индикаторных реакциях // Ж. аналит. химии. — 2005. — Т.60, № 11. — С. 1210–1215.
46. Панкратов А. Н., Щавлев А. Е., Протоглитические, окислительно-восстановительные и полярные свойства реагентов ряда дифениламина: квантовохимическая оценка. // Ж. аналит. химии. — 2001. — Т. 56, № 2. — С. 143–150.

47. Крейнгольд С. У., Божевольнов Е. А., Супин Г. С., Антонов В. Н., Пантелеймонова А. А. Кинетический метод определения хроматов по реакции окисления метурина броматом калия // Ж. аналит. химии. — 1969. — Т. XXIV, Вып. 6. — С. 853–858.
48. Долманова И. Ф., Золотова Г. А., Тарасова Л. В., Пешкова В. М. Определение микроколичеств хрома (VI) с использованием каталитической реакции окисления *o*-дianiидина перекисью водорода // Ж. аналит. химии. — 1969. — Т. XXIV, Вып. 7. — С. 1035–1039.
49. Гуменный Н. И., Зинчук В. К., Кинетической определению серебра по реакции окисления ферроина пероксомоносерной кислотой // Ж. аналит. химии. — 2007. — Т. 62, №5. — С. 549–553.
50. Панкратов А. Н., Щавлев А. Е., Учасва И. М. Селективность аналитических редокс-реагентов: квантовохимический подход к предсказанию // Тез. докл. Поволжской конф. по аналит. химии. — Казань, 2001. — С. 17.
51. Pankratov A. N., Shchavlev A. E. Semiempirical Quantum Chemical PM3 Computations and Evaluations of Redox Potentials, Basicities and Dipole Moments of the Diphenylamine Series As Analytical Reagents // Canadian J. of Chemistry. — 1999. — Vol. 77, №12. — P. 2053–2058.
52. Чеботарев А. Н., Ефимова И. С., Гузенко Е. М., Щербакова Т. М. Комплексообразование в окислительно — восстановительной системе хром(VI) — 4-сульфо-2(4'-сульфонафталин-1'-азо)нафтол-1 // Укр. хим. журн. — 2008. — Т. 74, № 7. — С.7–12.
53. Сергеев Г. М., Шляпунова Е. В., Позднакова М. А. Избирательное экстракционно-фотометрическое редокс-определение низких концентраций серы (IV), селена (IV), теллура (IV) и мышьяка (III) // Ж. аналит. химии. — 2007. — Т. 62, № 5. — С. 465–472.
54. Шляпунова Е. В., Сергеева В. П., Сергеев Г. М. Высокочувствительное редокс-фотометрическое определение селенит- и иодид-ионов в минеральных водах. // Ж. аналит. химии. — 2008. — Т. 63, №3. — С.242–246.
55. Музгин В. Н., Хамзина Л. Б., Золотавин В. Л. Аналитическая химия ванадия. — М.: Наука, 1981. — 214 с.
56. Запорожец О. А., Билоконь С. Л. Визуальный тест-метод определения селена(IV) иммобилизованным на кремнеземе индигокармином // Ж. аналит. химии. — 2007. — Т. 62, № 2. — С. 208–212.
57. Семенов В.Н., Наумов А.В. Комплексообразование и окислительно-восстановительные процессы в водных растворах хлорида меди и тиомочевины // Ж. аналит. химии. -2001. — Т.46, № 3. — С. 427–431.
58. Гетероциклические соединения. Пер. с англ. т. 6. / Под ред. Р. Эльдерфидда. — М., 1960. — 568 с.
59. Капустина Е. В., Бурмистрова Н. А., Муштакова С. П. Дифференциальное каталитическое определение иридия(IV) и родия(III) по реакции окисления *N*-метилдифениламин-4-сульфокислоты // Ж. аналит. химии. — 2006. — Т.61, №3. — С.305–309.
60. Пятницкий И. В., Сухан В. В. Аналитическая химия серебра. — М.:Наука, 1975. — 256 с.
61. Софьина Н. А., Беклемишев М. К., Капанадзе А. Л., Долманова И. Ф. Сорбционно-каталитический метод определения хрома // Вестн. Моск. ун-та. Серия 2, Химия. — 2003. — Т. 44, № 3. — С. 189–198.
62. Фрумина Н. С., Мустафин И. С. Новый редокс-индикатор для титрования в щелочной среде // Ж. аналит. химии. — 1960. — Т. XV, Вып. 6. — С. 671–675.
63. Лаерухина А.К., Юкина Л.В. Аналитическая химия хрома. — М.:Наука, 1979. -220 с.
64. Серебрянников В. В. Химия редкоземельных элементов. — Томск: Изд. Томского ун-та, 1961. — 876 с.
65. Рябчиков Д. И. Рябухин В. А. Аналитическая химия редкоземельных элементов и иттрия. — М.: Наука, 1966. — 380 с.
66. Mushtakova S. P., Burmistrova N. A., Nikonorov P. G., Kapustina E. V. Spatial structure of *N*-substituted arylamines and catalytic activity of platinum metals in reactions of their oxidation // Book of Abstract Intern. Congress on Analytical Sciences (ICAS-2006). — Russia, Moscow, 2006. — P.448.
67. Бурмистрова Н. А, Муштакова С. П. Реакция окисления 4-амино-4'-метоксибензиламина в растворах ПАВ // Ж. аналит. химии. — 2006. — Т. 61, № 12. — С. 938–943.
68. Гладышев В. П., Левицкая С. А., Филиппова Л. М. Аналитическая химия ртути. — М.: Наука, 1974. — 231 с.

69. Коваленко Е. В., Петрашень В. И. К вопросу о природе дифенилкарбазидной реакции на шестивалентный хром // Ж. аналит. химии. — 1963. — Т. XVIII, Вып. 6 — С.742–749.
70. Саввин С. Б., Кузнецов В. В., Шереметьев С. В., Михайлова А. В. Оптические химические сенсоры (микро- и наносистемы) для анализа жидкостей // Рос. хим. журн. — 2008. — Т. LI, № 2. — С. 7–16.
71. Бусев А. И., Иванов В. М. Аналитическая химия золота — М.: Наука, 1973. — 262 с.
72. Лаврухина А. К., Юкина Л. В. Аналитическая химия марганца. — М.: Наука, 1974. — 218 с.
73. Профатилова И. А., Душенко Г. А., Михайлова О. И., Бумбер А. А. Циклопентадиеновые производные амидинов — реагенты для определения таллия, ртути и золота // Тез. докл. III Междуна. конф. по новым технологиям и приложениям современных физико-химических методов (ядерный магнитный резонанс, хроматография/масс-спектрометрия, ИК-Фурье спектроскопия и их комбинации) для изучения окружающей среды, включая секции молодых ученых Научно-образовательных центров. — Россия, 2001. — С.59.
74. Корольчук С. І. Основні барвники як аналітичні реагенти для визначення форм Os(VIII) та Os(VI): Автореф. дис. канд. хім. наук: 02.00.02. — Ужгород, 2009. — 18 с.
75. Kormosh Zh., Korolchuk S. New reagent for indirect spectrophotometric red-ox determination of Osmium (VI) // Chinese Chemical Letters. — 2008. — V.19, № 6. — P. 716 — 719.
76. Shigenori Nakano, Hiroyuki Ihara, Masaya Tanaka, Takuji Kawashima. Catalytic determination of ultratrace amounts of Cu(II) by the oxidative coupling reaction of 3-methyl-2-benzothiazolinone hydrazone with N,N-dimethylaniline // Microchimica Acta. — 1985. — V.85, № 5–6. — P. 455–465.
77. Черкесов А. И. Использование явления галохромии в количественном химическом анализе // Ж. аналит. химии. — 1960. — Т. XV. — С.651–655.
78. Чеботарев А. Н., Ефимова И. С. Кислотно-основные свойства функционально-аналитических групп 4-сульфо-2(4'-сульфонафталин-1'-азо)нафтаол-1 в водном и водно-органических растворах // Методы и объекты химического анализа. — 2009. — Т. 4, №1 — С. 11–17.
79. Чеботарев А. Н., Ефимова И. С. Кармоазин — редокс-реагент для спектрофотометрического определения хрома, ртути, марганца и церия в их высших степенях окисления // Тез. докл. Сесії Наукової Ради НАН України з проблеми «Аналітична хімія». — Новий світ, 2009. — С. 55.
80. Чеботарев А. Н., Ефимова И. С. 4-сульфо-2(4'-сульфонафталин-1'-азо)нафтаол-1 — редокс-реагент для спектрофотометрического определения ртути(II) // Вісн. харк. ун-ту, Хімія — 2008. — № 820, Вып.16 (39) — С. 136–141.
81. Пат. України на корисну модель, G01N21/78. Спосіб експресного визначення концентрації ртуті(II) у воді / Чеботарьов О. М., Ефімова І. С. — № 45307. Бюл. № 21. Опубл. 10.11.09 р.
82. Чеботарев А. Н., Ефимова И. С., 4-Сульфo-2(4'-сульфонафталин-1'-азo)нафтаол-1 — редокс-реагент для спектрофотометрического определения марганца(VII) в растворе и на поверхности твердой фазы // Тез. докл. VIII Украинск. конф. по аналит. — Одесса, 2008. — С. 154.
83. Ефімова І. С., Рабошвіль К. В., Чеботарьов О. М. Особливості електрохімічної поведінки 4-сульфо-2(4'-сульфонафталин-1'-азо)нафтаолу-1 в окисно-відновних системах з ртуті(II), хромом(VI), ванадієм(V), манганом(VII) та церієм(IV) // Тез. доп. XII Наук. конф. «Львівські хімічні читання — 2009» — Львів, 2009. — А15.
84. Ефімова І. С., Хомутова М. М. особенности комплексообразования в окислительно-восстановительной системе церий(IV)—4-сульфо-2(4'-сульфонафталин-1'-азо)нафтаол-1 // Тез. доп. XI конф. молодых ученых та хіміків-студентів південного регіону України. — Одеса, 2008. — С.13.
85. Пат. України на корисну модель, G01N21/78. Спосіб визначення концентрації церію (IV) / Чеботарьов О. М., Ефімова І. С. — № 45566. Бюл. № 21. Опубл. 10.11.09 р.
86. Annette P. Aldrich, Constant M. G. Determination of iron and its redox speciation in seawater using catalytic cathodic stripping voltammetry // Electroanalysis. — 1998. — V.10, № 6. — P. 366–373.
87. Ashraf A. Mohamed, Saleh A. Ahmed, Mohamed F. El-Shahat. Catalytic spectrophotometric determination of molybdenum // Monatshefte für Chemie / Chemical Monthly. — 2002. — V. 133, № 1. — P. 455–465.

88. Ahmed T. Mubarak, Ashraf A. Mohamed, a, , Khaled F. Fawya and Ayed S. Al-Shihry. Highly sensitive catalytic determination of molybdenum // *Talanta*. — 2007. — V. 71, № 2. — P. 632–638.
89. Pouredal H. R., Keshavarz M. H. Determination of Trace Amounts of Vanadium by Kinetic-Catalytic Spectrophotometric Methods // *Chinese J. of Chemistry*. — 2006. — V. 24, № 4. — P. 557–562.
90. Abbaspour A., Moosavi S. M., Mirzajani R. Catalytic spectrophotometric determination of vanadium (IV) based on the oxidation of alkali blue by potassium bromate // *Iranian J. of Science & Technology, Transaction A*. — 2007. — V.31, № A3. — P. 231–239.
91. Хомченко Г. П., Севастьянова К. Н. Окислительно-восстановительные реакции. — М.: Просвещение, 1980. — 144 с.
92. Бусев А. И. Синтез новых органических реагентов для неорганического анализа. — М.: Изд. Моск. ун-та, 1972. — 245 с.
93. *Индикаторы*. Т 2 / Под ред. Бишоп Э. — М.: Мир, 1976. — 446 с.
94. Саввин С. Б., Кузин Э. Л. Электронные спектры и структура органических реагентов. — М.: Наука, 1974. — 277 с.
95. Кравцова Н. М., Колориметрическое определение хрома кармоазинным методом // *Труды комиссии по аналитической химии*. — 1958. — Т.8 (XI). — С. 161–167.
96. Кравцова Н. М., Петрашень В. И., Колориметрическое определение хрома визуальным методом с применением кармоазина // *Труды Новоч. политех. ин-та им. С. Орджоникидзе*. — 1956. — Т.41 (55). — С.27–34.

О. М. Чеботарев, И. С. Ефімова, С. В. Качан

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова,
Хімічний факультет, кафедра аналітичної хімії,
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082, Україна
e-mail: alexch@ukr.net

КОМПОНЕНТНИЙ СКЛАД І ХІМІКО-АНАЛІТИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ РЕДОКС-СИСТЕМ ПРИ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНОМУ ВИЗНАЧЕННІ ІОНІВ МЕТАЛІВ ЗМІННОЇ ВАЛЕНТНОСТІ

Резюме

Розглянуті і проаналізовані спектрофотометричні методики визначення іонів металів змінної валентності, які ґрунтуються на редокс-перетвореннях компонентів хімічної системи. Показано принциповий зв'язок числа компонентів приймаючих участь в окисно-відновному процесі, а також природи аналітичної форми з селективністю пропонованої редокс-реакції. Встановлено, що взаємне окислення-відновлення іону металу з органічним реагентом, обумовлює високу селективність даної реакції і може бути покладено в основу відповідної спектрофотометричної методики його визначення, яка не потребує попередніх стадій маскування або відокремлення супутніх іонів і макрооснови аналізуемого зразку.

Ключові слова: органічний реагент, редокс-система, спектрофотометрія, визначення металів.

A. N. Chebotarev, I. S. Efimova, S. V. Kachan

I. I. Mechnikov Odessa National University,
Department of Analytical Chemistry,
Dvorynskaya St., 2, Odessa, 65082, Ukraine,
e-mail: alexch@ukr.net

**THE COMPONENT COMPOSITION AND CHEMICO-ANALYTICAL
CHARACTERISTICS OF THE REDOX-SYSTEMS AT THE VARIABLE
VALENCY METAL IONS SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION**

Summary

The spectrophotometric methods of the variable valency metal ions determination based on the chemical system components redox transformations have been viewed and analyzed. The fundamental relationship between the number of components involved in the redox process as well as the nature of the analytical form with the selectivity of the proposed redox reactions has been shown. The mutual reduction-oxidation of metal ions with organic reagents has been found to determine this reaction high selectivity and could be the basis for its determining spectrophotometric method not requiring masking or separation of accompanying ions and test sample macrobase preliminary stages.

Key words: organic reagent, redox-system, spectrophotometric, metals determination.

УДК 541.49:546.732

Л. С. Скороход, И. И. Сейфулина, Т. Ф. Гудимович

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

ТЕМПЛАТНЫЙ СИНТЕЗ В СИСТЕМАХ NiCl_2 -1-АМИНО-8-ГИДРОКСИНАФТАЛИНДИСУЛЬФОКИСЛОТА-2,4-БЕНЗОИН (АРОМАТИЧЕСКИЙ АЛЬДЕГИД)

Методом «самосборки» из систем NiCl_2 — 1-амино-8-гидрокси-нафталиндисульфокислота-2,4-бензоин либо бензальдегид, *para*-гидроксибензальдегид, 2-гидрокси-1-нафтальдегид выделены комплексы: $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{C}_{24}\text{H}_{17}\text{NS}_2\text{O}_8)(\text{H}_2\text{O})_2]$ (I), $[\text{Ni}_2(\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{NS}_2\text{O}_8)(\text{H}_2\text{O})_4]$ (II), $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{C}_{21}\text{H}_{13}\text{NS}_2\text{O}_8)(\text{H}_2\text{O})_2]$ (III), $[\text{Ni}_2(\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{NS}_2\text{O}_7)(\text{OH})_2]$ (IV). I–IV исследованы методами элементного, рентгенофазового анализов, термогравиметрии, магнитной восприимчивости, электропроводности, спектроскопии (ИК- и диффузного отражения). Определена геометрия I–IV и способ координации лигандов в них.

Ключевые слова: 1-амино-8-гидрокси-нафталиндисульфокислота-2,4-бензоин, *para*-гидроксибензальдегид, бензальдегид, 2-гидрокси-1-нафтальдегид, темплатный синтез.

Ранее нами [1] была доказана возможность синтеза комплексов методом «самосборки» непосредственно взаимодействием в системах: CoCl_2 — монокалиевая соль 1-амино-8-гидрокси-нафталиндисульфокислоты-2,4(1,8,2,4-ahKsHs'n) — бензоин (БЕНЗ), *para*-гидроксибензальдегид (ПГБА), бензальдегид (БА). Получена их полная физико-химическая характеристика.

В развитие данных исследований в настоящей работе была сформулирована цель:

- проверить возможность осуществления одностадийного синтеза комплексов никеля (II) из аналогичных систем;
- выделить соответствующие комплексы;
- совокупностью физико-химических методов элементного, рентгенофазового анализов, термогравиметрии, электропроводности, спектроскопий (ИК- и диффузного отражения) их охарактеризовать.

Методика синтеза соединений I–IV. Горячие этанольные растворы 0,01 моль 1,8,2,4-ahKsHs'n в 80 мл 0,01 моль, БЕНЗ (I) в 50 мл или альдегидов в 10 мл ПГБА (II), 2-гидрокси-1-нафтальдегид — ГНА (III), БА (IV) смешивали, добавляли 1 мл 50%-ного спиртового раствора КОН и кипятили с обратным холодильником в течение 1,5 ч. Затем к ним добавляли горячий раствор гексагидрата хлорида никеля (II) в 20 мл этанола (0,01 моль для I, 0,005 моль для II–IV) и дополнительно кипятили ещё 1 ч. После охлаждения образовавшиеся осадки веществ (I–IV) отделяли фильтрованием, промывали спиртом, эфиром и высушивали при комнатной температуре над

безводным CaCl₂ до постоянной массы. Выход: I — 64,4 %; II — 71,3 %; III — 69,1 %; IV — 70,1 %.

Содержание кобальта и никеля определяли спектральным рентгенофлюоресцентным методом на спектрометре СПАРК-1 с медным излучением в режиме 12 кВ–10 мА со скоростью отсчёта 400 имп/с; калия — методом пламенной фотометрии; углерод, водород, азот — на С,Н,Н-анализаторе; серу по методу Шенигера.

Рентгенограммы снимали на дифрактометре ДРОН-05 на железном антикатоде. Межплоскостные расстояния определяли по таблицам [2].

Термогравиметрический анализ проводили на Q-дериватографе Паулик-Паулик-Эрдей в статической воздушной атмосфере в температурном интервале 20–500С, скорость нагрева 10 град/мин, эталон — α-Al₂O₃. ИК-спектры записывали в диапазоне 4000–350 см⁻¹ на спектрометре Spectrum-Elmer ВХ-II FT-IR (таблетки с KBr).

Спектры диффузного отражения (СДО) регистрировали на спектрометре Perkin-Elmer Lambda-9 в области 3000–30000 см⁻¹, стандарт MgO (β_{MgO}=100%).

Измерение активного сопротивления (СДО) миллимолярных диметилформамидных растворов I–IV для расчёта молярной электропроводности проводили с помощью измерителя сопротивления (цифрового) Е 7–8 в пределах 0–10 мОм в сосуде Аррениуса.

Магнитную восприимчивость определяли по методу Гуи, при температуре 293 К. В качестве эталона для калибровки использовали Hg[Co(NCS)₄].

Результаты и их обсуждение

Темплатной реакцией в системах 1,8,2,4-ahKsHs'n — БЕНЗ (альдегиды: ПБА, ГНА) — хлорид никеля (II) получены комплексы I–IV. На основании данных элементного анализа в комплексах (I, III) мольное соотношение Ni²⁺ : лиганд = 1:2, а в II, IV — 1:1 (табл. 1). Рентгенофазовый анализ подтвердил индивидуальность комплексов (I–IV). Соединение I характеризуется собственным набором межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей: d, Å (I/I₀, %) — 2,86 (26), 3,55 (31), 3,92(100), 5,02 (66), продукты II–IV рентгеноаморфны.

Соединения I, III являются трёхионными электролитами, II, IV — неэлектролиты (табл. 1) [3].

По результатам элементного анализа и термогравиметрии установлено, что в состав комплексов I, II, III входят 2, 4 и 2 молекулы воды, соответственно. Их удаление происходит в интервале 130–160С. Это позволяет сделать вывод о их внутрисферном характере, что подтверждается присутствием в ИК-спектрах указанных комплексов полос δ(H₂O) (табл. 2). Полное разложение соединений I–IV происходит в интервале температур 340–490 °С.

Таблица 1

Результаты элементного анализа и некоторые характеристики комплексов (I–IV)

Комп- лекс	Формула	Содержание (найдено/вычислено), %							Цвет	Молярная электро- проводность, $\text{Ом}^{-1}\text{см}^2\text{моль}^{-1}$
		C	H	N	K	S	Ni	H ₂ O		
I	$\text{K}_2[\text{Ni}(\text{C}_{24}\text{H}_{17}\text{NS}_2\text{O}_8)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	$\frac{47,81}{48,20}$	$\frac{3,03}{3,18}$	$\frac{2,59}{2,34}$	$\frac{6,40}{6,53}$	$\frac{10,54}{10,71}$	$\frac{5,08}{4,94}$	$\frac{3,03}{3,01}$	Бордовый	132,6
II	$[\text{Ni}_2(\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{NS}_2\text{O}_8)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$	$\frac{40,06}{39,53}$	$\frac{2,11}{2,13}$	$\frac{2,62}{2,71}$	–	$\frac{13,00}{12,40}$	$\frac{12,03}{11,43}$	$\frac{6,77}{6,97}$	Тёмно-зелёный	12,4
III	$\text{K}_2[\text{Ni}(\text{C}_{21}\text{H}_{13}\text{NS}_2\text{O}_8)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	$\frac{44,94}{45,20}$	$\frac{2,18}{2,33}$	$\frac{2,42}{2,51}$	$\frac{6,76}{7,00}$	$\frac{11,64}{11,48}$	$\frac{4,73}{5,29}$	$\frac{3,06}{3,23}$	Тёмно- болотный	111,3
IV	$[\text{Ni}_2(\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{NS}_2\text{O}_8)_2(\text{OH})_2]$	$\frac{38,79}{39,23}$	$\frac{2,00}{2,12}$	$\frac{2,51}{2,69}$	$\frac{7,20}{7,50}$	$\frac{12,06}{12,31}$	$\frac{10,98}{11,35}$	–	Тёмно- коричневый	10,5

Отнесение некоторых колебательных частот (см⁻¹) в ИК-спектрах поглощения исходных соединений и комплексов (I–IV)

Соединение	$\nu(\text{OH})$	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{SO}_2)$	$\nu(\text{C}-\text{O})$	$\nu(\text{Ni}-\text{N})$	$\nu(\text{Ni}-\text{O})$
1, 8, 2, 4-ahKsHs`n	3440		1240, 1030			
БЕНЗ	3420			1210		
ПГБА	3460			1200		
ГНА	3470			1200		
I	3420	1570	1240, 1030	1210	610	500
II	3440	1560	1100, 1010	1170	600	490
III	3440	1560	1240, 1030	1160	620	520
IV	3440	1550	1100, 1000		610	500

Примечание: $\delta(\text{NH}_2) = 1610 \text{ см}^{-1}$ (1,8,2,4-ahksHs`n); $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1680 \text{ см}^{-1}$ (БЕНЗ, ПГБА, ГНА), 1700 см^{-1} (БА); $\delta(\text{H}_2\text{O}) \approx 1630 \text{ см}^{-1}$ (I–III); $\nu(\text{OH}) = 3200$ (IV); $\delta(\text{OH})_{\text{мост}} = 955 \text{ см}^{-1}$ (IV);

$\delta \left(\begin{array}{c} \text{M} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \quad \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{M} \end{array} \right) = 710 \text{ см}^{-1}$ (II).

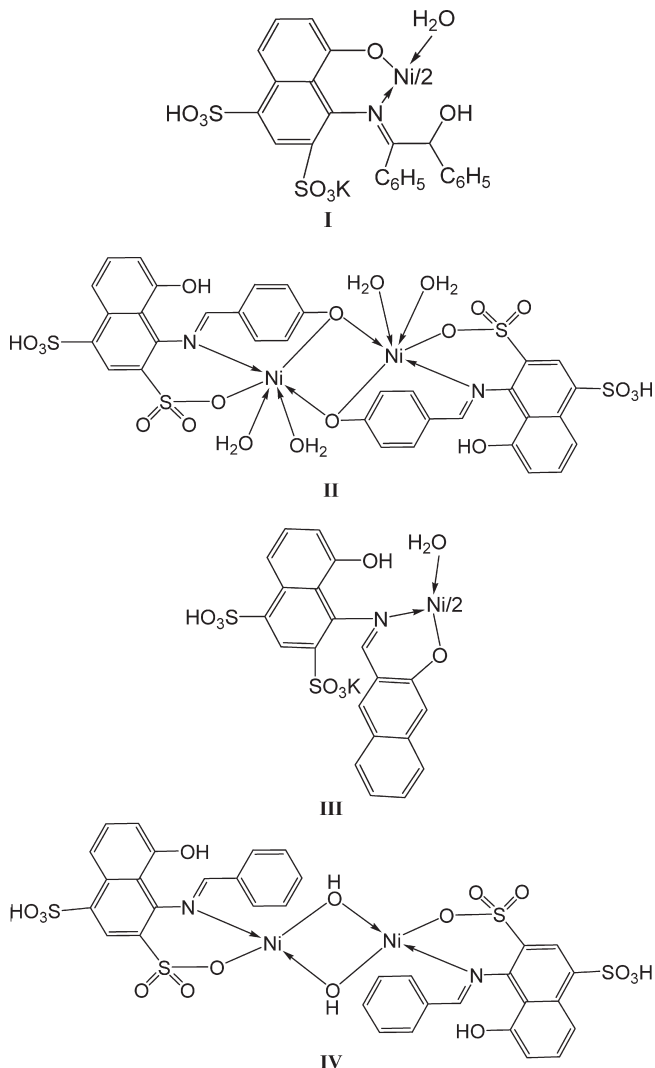
Способ координации лигандов был определён сравнением ИК-спектров исходных 1,8,2,4-ahKsHs`n, БЕНЗ, ПГБА, БА и комплексов (табл. 2). Особое внимание было уделено полосам поглощения, ответственным за валентные колебания C=O и C-O карбонильных фрагментов, а также деформационных NH₂ группы 1,8,2,4-ahKsHs`n. Оказалось, что в ИК-спектрах комплексов I–IV отсутствует полоса $\nu(\text{C}=\text{O})$, при этом появляется новая — валентных колебаний C=N, что свидетельствует о конденсации по аминогруппы 1,8,2,4-ahKsHs`n и карбонильному кислороду с образованием оснований Шиффа.

В комплексах I–IV азометиновый атом азота вовлекается в координацию с никелем, о чём свидетельствует появление в ИК-спектрах новой полосы $\nu(\text{Ni}-\text{N})$. В области валентных колебаний гидроксигрупп в ИК-спектрах комплексов по сравнению с исходными лигандами были обнаружены следующие изменения: в I исчезает $\nu(\text{OH})$ гидросидисульфокислоты и сохраняется $\nu(\text{OH})$ бензоина. В отличие от него в II, III, IV сохраняется $\nu(\text{OH})$ 1,8,2,4-ahKsHs`n и исчезает $\nu(\text{OH})$ альдегида в II, III. Из этого следует, что соответствующие гидроксигруппы депротонируются и связываются с Ni²⁺, на что указывает появление новой полосы $\nu(\text{Ni}-\text{O})$. Сульфогруппы оснований Шиффа в комплексах II, IV также участвуют в образовании связей с никелем (II), так как в их ИК-спектрах происходит смещение полосы $\nu(\text{SO}_2)$ в низкочастотную область. В отличие от них в ИК-спектрах комплексов I, III эта полоса не смещается относительно ее положения в ИК-спектре 1,8,2,4-ahKsHs`n. Следовательно, в этих комплексах сульфогруппы не вовлекаются в координацию к Ni²⁺. В комплексе II кислороды депротонированных гидроксигрупп являются мостиковыми, что характер-

но для аналогичных соединений [4] и подтверждено наличием в ИК-спектре **II** полос деформационных колебаний оксомостики (табл. 2). В ИК-спектре комплекса **IV** появляются полосы поглощения колебаний $\sim 3200 \text{ см}^{-1}$ и 955 см^{-1} , характерные для мостиковых ОН-групп [5, 6] (табл. 2).

Пространственное строение комплексов было определено на основании данных спектров диффузного отражения и значений эффективных магнитных моментов (табл. 3). В случае комплексов **I–III** реализуется октаэдр, а **IV** представляет собой тетраэдр. При этом заниженные значения $\mu_{\text{эфф.}}$ для **II**, **IV** и данные их элементного анализа позволяют заключить, что они являются димерами [7].

В итоге для комплексов **I–IV** были предложены схемы строения:



Таким образом, в результате проведенного исследования была доказана

возможность синтеза рассмотренных комплексов методом самосборки из соответствующих исходных реагентов. Показано, что координационный полиэдр Ni²⁺ и тип образующегося комплекса определяет стереохимия лигандной системы, формирующейся в процессе самосборки.

Таблица 3

Энергии электронных переходов и величины эффективных магнитных моментов комплексов I–IV

Соединение	Электронный переход, см ⁻¹			Эффективный магнитный момент, М. Б. (Т 293 К)
	ν_1	ν_2	ν_3	
I	${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}(F)$	${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(F)$	${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$	3,08
	7900	14000	20000	
II	8800	15900	22100	2,28
III	9400	16200	21000	3,11
IV	${}^3T_1(F) \rightarrow {}^3T_2$	${}^3T_1(F) \rightarrow {}^3A_2$	${}^3T_1(F) \rightarrow {}^3T_1(P)$	3,52
		8960	15080	

Примечание. Расчёт $\mu_{\text{эфф.}}$ сделан на один ион Ni²⁺ (II, IV).

Литература

1. Скорород Л. С., Сейфуллина И. И., Власенко В. Г. Продукты комплексообразования в системах CoCl₂-1-амино-8-гидрокси-нафталиндиисульфокислота-2,4- α -фенилацетофенон ензальдегид и его гидроксипроизводные // Ж. общей химии. — 2009. — Т. 79. — № 1. — С. 39–43.
2. Толкачёв С. С. Таблицы межплоскостных расстояний. — Л.: Химия, 1968. — 132 с.
3. Geary W. J. The use of conductivity measurements in organic solvents for characterization of coordination compounds // Coord. Chem Rev. — 1971. — V. 7. — P. 81–122.
4. Гарновский А. Д., Бурлов А. С., Луков В. В. и др. Металлохелаты новых тридентатных азометиновых лигандов с N,N,O- и N,N,S- донорными атомами // Коорд. химия. — 1996. — Т. 22. — № 11. — С. 838–843.
5. Григорьев А. И. Введение в колебательную спектроскопию неорганических соединений. — М.: МГУ, 1977. — 87 с.
6. Накомато К. ИК-спектры и КР неорганических соединений. — М.: Мир, 1991. — С. 256.
7. Богданов А. П., Зеленцов В. В., Падалко В. М. Магнетохимия и электронная спектроскопия соединений никеля (II) // Ж. неорган. химии. — 1977. — Т. 22. — № 10. — С. 2611–2628.

Л. С. Скороход, И. И. Сейфулина, Т. Ф. Гудимович

Одеський національний університет,
кафедра загальної хімії і полімерів,
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082, Україна

ТЕМПЛАТНИЙ СИНТЕЗ В СИСТЕМАХ NiCl₂-1-АМІНО-8-ГІДРОКСИНАФТАЛІНДИСУЛЬФОКИСЛОТА-2,4-БЕНЗОЇН (АРОМАТИЧНИЙ АЛЬДЕГІД)

Резюме

Методом «самозбірки» із систем NiCl₂ — 1-аміно-8-гідроксинафталіндисульфо кислота-2,4-бензоїн або бензальдегід, *para*-гідроксибензальдегід, 2-гідрокси-1-нафталальдегід виділені комплекси: K₂[Ni(C₂₄H₁₇NS₂O₈)(H₂O)₂] (I), [Ni₂(C₁₇H₁₁NS₂O₈)(H₂O)₄] (II), K₂[Ni(C₂₁H₁₃NS₂O₈)(H₂O)₂] (III), [Ni₂(C₁₇H₁₁NS₂O₇)(OH)₂] (IV). I–IV досліджені методами елементного, рентгенофазового аналізу, термогравіметрії, магнітної сприйнятливості, електропровідності, спектроскопії (ІЧ- та дифузного відбиття). Визначена геометрія I–IV та спосіб координації лігандів в них.

Ключові слова: 1-аміно-8-гідроксинафталіндисульфо кислота-2,4-бензоїн, *para*-гідроксибензальдегід, бензальдегід, 2-гідрокси-1-нафталальдегід, темплатний синтез.

L. S. Skorokhod, I. I. Seifullina, T. F. Gudymovich

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

TEMPLATE SYNTHESIS IN SYSTEMS NiCl₂-1-AMINO-8-HYDROXYNAPHTALENEDISULFONIC-2,4ACID-BENZOIN (AROMATIC ALDEHYDE)

Summary

From systems NiCl₂-1-amino-8-hydroxynaphtalenedisulfonic-2,4acid-benzoin or benzaldehyde, *para*-hydroxybenzaldehyde, 2-hydroxy-1-naphtaldehyde complexes: were obtained by method of self — assemblage. I — IV were investigated by elementary analysis, X-ray powder diffraction, thermogravimetry, IR- and diffuse spectroscopy, their magnetic susceptibilities and electric conductivities were determined. The geometry of I-IV and coordination modes of ligands were determined.

Key words: 1-amino-8-hydroxynaphtalenedisulfonic-2,4acid, benzoin, *p*-hydroxybenzaldehyde, 2-hydroxy-1-naphtaldehyde, template synthesis.

УДК 541.138

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

Одесская национальная академия пищевых технологий

кафедра химии и безопасности пищевых продуктов

ул. Канатная, 112, Одесса-39, 65039, Украина

e-mail: ralaxmail@rambler.ru

СВЯЗЬ ЭНЕРГИИ ФЕРМИ Ni, Cr, Mn С ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТЬЮ ТРОЙНЫХ СПЛАВОВ, ПОЛУЧЕННЫХ НА ОСНОВЕ ЭТИХ МЕТАЛЛОВ

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

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

Одной из важных проблем улучшения технико-экономических показателей работы топливных элементов является разработка недорогих и эффективных катализаторов, ускоряющих электрохимические процессы на его электродах.

Целью данной работы было установление взаимосвязи между электрокаталитическими активностями тройных дисперсных сплавов Ni-Cr-Mn в реакции электровосстановления кислорода и энергиями Ферми металлов, образующих эти сплавы. Нахождение такой взаимосвязи, подтвержденной экспериментальными данными, позволит заранее предполагать наилучшие комбинации из неблагородных металлов в тройных сплавах, которые могут быть использованы в качестве катализаторов электрохимических процессов.

Сплавы Ni-Cr-Mn были получены по методике [1]. Никель и хром, также как никель и марганец образуют твердые растворы [2], но при этом Ni имеет гранецентрированную кубическую (ГЦК) кристаллическую решетку, марганец — кубическую, а хром — объемноцентрированную кубическую (ОЦК) [3]. Вследствие этого марганец и хром в сплавах с никелем искажают кристаллическую структуру никеля, увеличивают адсорбционную способность поверхности сплавов, что должно благоприятствовать росту их каталитической активности.

Было интересно изучить на примере марганца воздействие третьего компонента в сплаве Ni-Cr-Mn на его каталитическую активность и установить взаимосвязь с энергией Ферми никеля, хрома и марганца. Содержание марганца в сплавах варьировали от 5 до 80 масс. %.

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

Исследования проводили в электрохимической ячейке в растворе гидроксида калия с концентрацией 0,1 моль/л при барботаже кислорода. Объем раствора в ячейке был равен 0,07 л, масса катализатора — 1 г. Катализатор перемешивали на магнитной мешалке. Рабочим электродом служила платиновая пластинка площадью 1 см², электродом сравнения — окисно-ртутный электрод в том же растворе. Ток поляризации подавали от источника постоянного тока ЛИПС-1, вольтамперные характеристики снимали при катодной поляризации системы на 0,03 В. По величине плотности тока, переносимого суспензией, образованной дисперсным сплавом и раствором гидроксида калия, оценивали электрокаталитическую активность этих сплавов.

Сплав с содержанием марганца, с его массовой долей, равной 10 %, имеет наибольшую электрокаталитическую активность (табл. 1).

Как известно [5], электроны, находящиеся на поверхности Ферми, определяют большинство свойств металлов.

Таблица 1

Зависимость электрокаталитической активности сплавов никель-хром-марганец от содержания марганца

№ сплава	1	2	3	4	5	6
Содержание марганца в сплаве, масс. %	5	10	20	40	60	80
Активность на 1 г сплава, А·10 ⁶	180	280	250	230	190	160

Энергия Ферми (ε_F) [6] — это энергия, отделяющая занятые электронами энергетические состояния от свободных при $T=0$ по шкале Кельвина. Электронов, находящихся на поверхности Ферми очень мало: в единице объема их $n_{эф} \approx n \cdot T/T_{кв} \ll n$, где n — плотность электронов; $n_{эф}$ — плотность свободных электронов; T — температура; $T_{кв}$ — температура, ниже которой существуют вырожденные газы, т.е. в этой области температур они описываются квантовыми законами. Для вырожденных газов, например, фермионов (к ним относятся, в частности электроны) и бозонов (фотоны и др.) $T_{кв} = 10^5$. Это означает, что в обычных условиях при комнатной температуре электроны описываются не классическими, а квантовыми законами. 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 [7].

Согласно этой модели:

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

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

В соответствии с этой моделью r_s вычисляют по формуле:

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

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

Скорость электронов на поверхности Ферми определяется формулой:

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

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

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

Таблица 2

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

Металл	$n \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$	$r_s \cdot 10^8 \text{ см}$	r_s/a_o	$\varepsilon_F, \text{ эВ}$	$v_F \cdot 10^8 \text{ см/с}$
Mn	16,31	1,14	2,15	10,88	1,96
Cr	8,33	1,42	2,69	6,92	1,56
Ni	18,28	1,09	2,06	11,74	2,03

Согласно полученным расчетам, никель и марганец обладают близкими значениями энергии Ферми и скорости Ферми в отличие от хрома. Зато марганец и хром отличаются от никеля по ряду физических характеристик: тип кристаллической решетки, параметр кристаллической решетки

«а», энергия ионизации, атомный радиус, электроотрицательность, энергия кристаллической решетки, работа выхода электрона (табл. 3).

Таблица 3

Некоторые физические характеристики компонентов сплава Ni-Cr-Mn [3,8]

Металл	Тип кристаллической решетки	Параметр решетки а, нм	Атомный радиус, нм	Энергия ионизации эВ	Электроотрицательность по Полингу	Энергия решетки кДж/моль	Работа выхода эВ
Ni	ГЦК	0,352	0,124	7,637	1,8	360	4,50
Cr	ОЦК	0,288	0,127	6,766	1,6	354,3	4,58
Mn	КУБ	0,889	0,130	7,434	1,5	239,1	3,83

Такое различие марганца и никеля объясняет, почему при введении марганца в кристалл никеля постепенно меняется его структура, возникают в ней искажения. Этому также способствует присутствие хрома в сплаве.

Поверхности Ферми марганца и хрома отличаются от поверхности Ферми никеля [3]. Поэтому наличие марганца и хрома в тройной системе благоприятствует увеличению доли более медленных электронов на поверхности Ферми. Это положительно сказывается на электрокаталитической активности сплавов. Но большое увеличение содержания марганца при этом разрушает структуру тройной системы. Поэтому должен наблюдаться максимум электрокаталитической активности сплавов Ni-Cr-Mn при невысокой концентрации марганца, что хорошо согласуется с экспериментальными данными.

Литература

1. А.с. СССР № 1769655 МКИ Н 01 4/90 Катализатор кислородного электрода топливного элемента / Софронков А. Н., Первый Э. Н., Андрянов А. Д. Заявл. 05.07.90. Оpubл. 15.06.92.
2. Барбаш О. М., Коваль Ю. Н. Структура и свойства металлов и сплавов: Справочник. — К: Наукова думка, 1986. — 598 с.
3. 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.
4. Легенченко И. А., Первый Э. Н., Семизорова Н. Ф. Исследование ионизации водорода методом суспензионного полуэлемента // Электрохимия. — 1975. — 11, вып. 6. — С. 929–933.
5. Каганов М. И. Электроны на поверхности Ферми // Природа.- 1981. — № 8 — С. 20–31
6. Винтайкин Б. Е. Физика твердого тела: Учеб. пособие. — 2-е изд., стер. — М.: Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2008. — 360 с.
7. Ашкрофт Н., Мермин Н. Физика твердого тела. — М: Мир, 1979. — Т. 1 — 399 с.
8. Краткий справочник по химии / И. Т. Гороневский, Ю. П. Назаренко, Е. Ф. Некряч — Киев: Наукова думка, 1987. — 829 с.

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

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

ЗВ'ЯЗОК ЕНЕРГІЇ ФЕРМІ Ni, Cr, Mn З ЕЛЕКТРОКАТАЛІТИЧНОЇ АКТИВНІСТЮ ПОТРІЙНИХ СПЛАВІВ НА ОСНОВІ ЦИХ МЕТАЛІВ

Резюме

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

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

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

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

CORRELATION OF THE FERMI ENERGY OF Ni, Cr, Mn WITH THE ELECTROCATALYTIC ACTIVITY OF THE TRIPLE ALLOYS ON THE BASE OF THESE METALS

Summary

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

Key words: alloys Ni-Cr-Mn, the electrocatalytic activity, Fermi energy.

УДК 669.18:621.74.04:669.431.6.0028

Iwona Kuczyńska

AGH-University of Science and Technology,
Faculty of Mining and Geoengineering, Chair of Ecology of Industrial Areas,
al. Mickiewicza 30, building A1, Krakow, Poland, 30-059
iwonakuczynska@o2.pl

METHODS OF UTILIZING STEELMAKING WASTE DUSTS WITH ELEVATED ZINC CONTENTS

Metallurgy produces steelmaking dusts with elevated zinc contents as waste. Presented in this paper are various methods of zinc recovery from these waste materials, put to use in different regions of the world. The paper concludes with presenting EU promoted best available technology (BREF): technology of zinc recovery from steelmaking dusts

Key words: steelmaking dusts with elevated zinc contents, hydrometallurgical methods, pyrometallurgical methods, zinc recovery from waste materials, downrolling process

Metallurgy produces substantial amounts of dust. Due to environmental reasons, there are attempts to utilize the whole volume of metallurgical waste dusts, particularly that they are classified as hazardous waste taking into account their contents of such heavy metals as Pb, Zn, Cd, Cr, Ni. Therefore, the emissions of such dusts into the environment are limited by collecting them [1]:

- on dry fabric filters,
- in wet (water) scrubbers.

The choice of the de-dusting method depends on one hand on technological requirements, on the other on the relevant experience. It can be assessed that almost 70% of gasses emitted by Polish plants is cleaned using fabric filters. The dusts immobilized represent the waste that, according to legal regulations compulsory in Poland and the European Union, must be either utilized or made harmless.

The dusts generated in steelmaking processes contain a substantial amount of zinc. The presence of zinc results from producing more and more steel with anticorrosion properties and melting steel in electric furnaces from Zn-bearing scrap metal. Currently, about 40% of zinc in Poland is utilized in anticorrosion protection of steel products, whereas the contribution of steel produced in electric furnaces reaches almost 30%. The steelmaking dusts used to be disposed of on industrial dumps giving rise to secondary dust emissions and, due to leaching of steel-contained metals, to contamination of soil, water and living nature.

The methods of preventing contamination of the environment with zinc involve converting steelmaking dusts containing this element into Zn-bearing, usable concentrates. The requirements of the Law of Waste, growing

environmental awareness and economic reasons represent three factors that have contributed to wider utilization of dusts containing elevated amounts of zinc. Steelmaking dusts may be treated using two groups of methods, i.e., pyrometallurgical and hydrometallurgical ones.

HYDROMETALLURGICAL PROCESSES

Hydrometallurgical processes are of minor significance in recovering zinc from zinc-bearing waste. They are based on leaching zinc and the process is followed by zinc electrowinning. Sulphuric acid and solutions containing ions with complexing properties (acetates, chlorides) are most often applied as leaching agents. Leaching metallurgical dust in the form of oxides in diluted sulphuric acid results in passing zinc and cadmium into a solution, leaving insoluble sulphates of lead, bismuth and silver as solids. Further recovery of these three metals from the insoluble residue may be carried out applying either recirculating them into pyrometallurgical treatment or converting the sulphates into carbonates with Na_2CO_3 and further processing. Leaching dusts containing metal oxides with acid solution of acetates results in formation of soluble acetate complexes of lead, zinc and cadmium, which pass into the solution [2].

Economy is the main factor making this group of methods less popular than pyrometallurgical ones: production of electrolytic zinc is profitable only in plants whose annual output exceeds 100,000 Mg zinc. It must be remembered that the hydrometallurgical methods additionally generate sludge that is classified within the group of hazardous waste and as such must be made harmless [3].

PYROMETALLURGICAL PROCESSES

Pyrometallurgical processes are carried out at high temperatures. Heat that drives the process is generated by combustion of fuels or in other exothermic industrial reactions. The material (charge) treated in furnaces undergoes various physical and chemical transformations. Two types of the furnaces, i.e., shaft and rotary kilns, are used in pyrometallurgical treating of steelmaking dust. In such high-temperature processes zinc oxide is volatilized, then reduced and metallic zinc recovered from its gaseous form. The most common of these processes is downrolling, utilized in more than 30 countries.

Processes of zinc recovery from steelmaking dusts applied in the UK [2]

The most profitable method of utilization of Zn-bearing dusts is based on their processing in a briquetted form (Imperial Smelting Process — ISP) with simultaneous recovering both zinc and lead. ISP is a pyrometallurgical method of producing zinc and its technology was developed and started for the first time in the UK in 1950 by the Imperial Smelting Process Limited company. The most extensive use of the method falls on the years 1960-1975. The ISP technology consists in reducing smelting of agglomerates and briquettes in the IS shaft kiln into raw lead and slag containing around 2% Pb and 3-10% Zn, whereas zinc is recovered from the gaseous phase in a splash lead condenser, and then separated in a special system. The ISP process is currently used also by several plants outside UK: in Germany, France, Italy, Japan, China, Australia, Rumania and Poland.

Processes of zinc recovery from steelmaking dusts applied in Italy

The biggest Italian plant Ponte Nossa (a scheme of the production line at the Ponte Nossa plant is presented in [4]) produces raw zinc oxide from steelmaking dusts. Zinc oxide is manufactured in a single roll-down furnace with a length of 60 m and a diameter of 3.6 m. The plant treats annually 89,000 tons of dusts from electric steel-melting shop which are the main component of the furnace charge. The dusts contain 26–27% Zn and 3–5% Pb. Calcium oxide CaO is the other charge component, added in the amount 30 Mg/24 hrs. The furnace is fired with gas. The downrolling process is based on expelling zinc and lead from oxidized waste materials roasted in rotary kilns. The annual output includes 34,000 Mg raw zinc oxide containing 68% Zn and 6–7% Pb. Slags with the content <1% Zn, 2.5–3.5% Pb and 5–7% C represent tailings that are disposed of on dumps after cooling with water. Recoveries of metals in the downrolling process are 98% for zinc and 60% for lead.

Processes of zinc recovery from steelmaking dusts applied in Germany [4]

The plant in Duisburg (a scheme of the production line at the B.U.S. plant in Duisburg is presented in [4]) produces raw zinc oxide in downrolling processing of steelmaking dusts. The furnace charge is composed of 40–50% steel-making dusts (they contain 25–28% Zn), 30–40% fine coke and around 20% sand. The sand is added to bind iron present in the charge into weakly soluble compounds free of lead. Due to that, slag produced is ecologically not deleterious and can be subject to further utilization. The charge is treated in a rotary kiln around 41m long with a diameter of 3.6 m. The chemical character of the charge and its physical parameters combined with high rotational speed of the kiln (1.3 revolution/min.) secure a fast rolling movement of the charge down the kiln. Consequently, the annual production capacity of the furnace is 22,000 Mg raw zinc oxide.

The raw zinc oxide produced in Duisburg is not subjected to cleaning processes. The average contents of essential elements in the zinc oxide produced are as follows: Zn — 56.02%, Pb — 8.20%, Cd — 0.06%, Fe — 3.95%, S_{tot} — 0.87%, SiO_2 — 2.58%, As — 0.013%, Ge — 0.002%, C — 4.00%, Cl — 2.62%, F — 0.11%. Considerable amounts of fluorine and chlorine are characteristic of raw zinc oxides obtained in downrolling processing of steelmaking dusts.

Another technology of recovering zinc and lead applied in Germany (Frankfurt) [4] involves processing steelmaking dusts in a fluidal-bed furnace. The Lurgi AG company has developed a furnace with a circulating fluidal bed (CFB furnace). The dusts containing usually above 15% zinc oxide and 55% iron oxides are combined with coke or bituminous (hard) coal in the CFB furnace fired with coke-oven gas. Good mixing of reagents and working temperatures about 1000°C secure selective reduction of zinc oxide without simultaneous reducing iron oxides. The system of dry gas scrubbing concentrates zinc- and lead-bearing dust (around 30% Zn and Pb). Both metals are next recovered in refining plants.

*Processes of zinc recovery from steelmaking dusts applied
in Japan and Russia*

In Japan, e.g. in the Nisso Smelting plant, metallurgical dusts are processed in rolldown furnaces with diameters of 2 m and lengths 30 m and 38 m with an output 35 and 65 Mg/24 hrs, respectively. The furnaces are fired with fuel oil. Furnace off-gas is cleaned in cyclones and on electrofilters in one furnace unit, and in the other unit the dusts are recovered in a dust chamber and on double flue-flow electrofilters. The furnace charge has an addition of 30% fine coke [3].

The technology used in Russia [2] involves rolldown furnaces with a length of 41 m and diameter of 2.5 m; the charge has an addition of sand.

*Processes of zinc recovery from steelmaking dusts applied
in USA and Sweden*

To more important pyrometallurgical methods of treating steelmaking dusts in the USA and Scandinavian countries belong the Tetronics Plasma Process and the Flame Reactor Process. The plasma process takes place at high temperatures (around 1600°C) in strongly reducing atmosphere. Zinc vapours are directed into a condenser of the construction similar to that used in the Imperial Smelting process. Two plasma installations (electric furnaces) were operational for some years in the USA but both have been shut down. The reasons of abandoning this technology involved problems with running the condenser, mainly because of aggregating buildups, and also manufacturing of considerable amounts of hard zinc. However, the plasma shaft furnace installation (Plasmadust) processing annually around 60,000 Mg dusts and developed by the ScanArc Plasma Technologies has been still operational in Sweden. The main element of this installation consists of the shaft furnace fired with three plasma burners. The charge composed mainly of steelmaking dusts is totally reduced to pig iron containing Ni, Cr, Mo, etc. Reduced Zn, Pb and Cd in the form of vapours are directed into a splash condenser of the Imperial Smelting type.

Focusing particularly on processing of steelmaking dust, the Horsehead Resource Development Company has developed its Flame Reactor Process, based on reducing the dust components in a special reactor, from which zinc vapours are directed into an oxidizing chamber. Final effects of the process, i.e., the yields and the quality of the product, are comparable to those obtained in rolldown furnaces. The technology is currently used in a plant in Monaca (USA) that processes annually 20,000 Mg of dusts.

Another method used in the USA is called the Horsehead St. Joe Flame Reactor Process. The process proceeds in a special reactor, in which zinc oxide is reduced. Zinc vapours with process gases are then directed into a combustion chamber, where they undergo secondary oxidation. The final product in the form of zinc oxide goes down the production line to be processed into metallic zinc.

The Tetronics process has been developed in cooperation between Tetronics Research and Development (UK) and International Mill Service (USA) and

is based on reduction of zinc oxide in the electric furnace. The process of reduction are kept within the field of stability of iron oxides. Zinc vapours are further carried into the Imperial Smelting splash condenser. The Tetronics process has currently been implemented in the USA.

Processes of zinc recovery from steelmaking dusts applied in Poland

The rolldown technology is used for zinc recovery in Poland as it is done in more than 30 countries. The respective line producing zinc from steelmaking dusts has been installed in “Bolesław Recykling” Ltd. in Bukowno near Krakow and the company manufactures zinc concentrates in the form of powder or granulates (Fig).

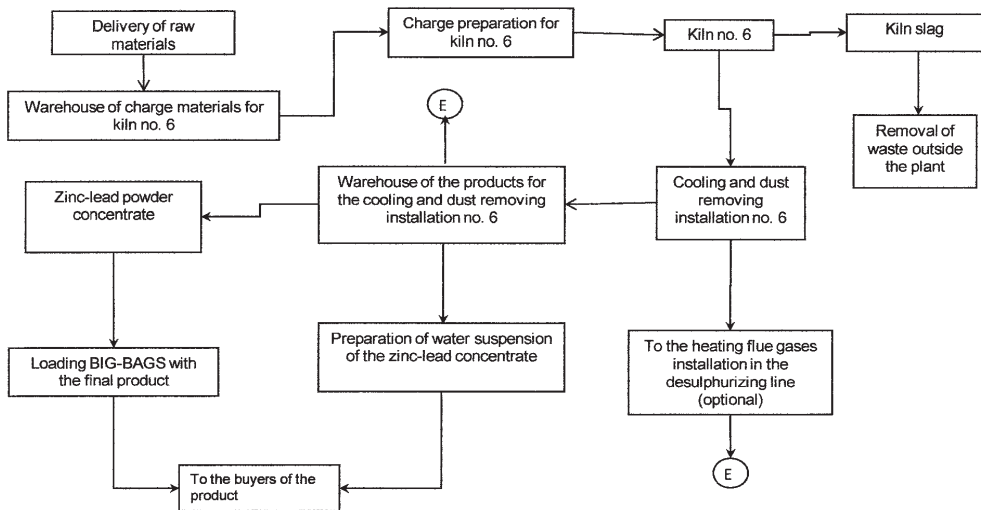


Fig. Flow-chart of the Zn-producing line of the “Bolesław-Recykling” Ltd company (E – emitter)

Essential components of the process charge are zinc-bearing waste materials, among which currently prevail sludge from hydrometallurgical production of zinc and sludge from industrial water treatment plant as well as dusts from an electric steel-melting shop. The charge mixture is prepared in a special plant section, from which it is transported by conveyors to the charge bins of six technological lines and then further *via* charge troughs into rolldown furnaces. Zinc oxide in the form of dust is the product of the rolldown process. The zinc dust is trapped in bag filters and next from the collective hoppers of the filters is directed using pneumatic conveyance into storing bins. Depending on the requirements of buyers, the final product may have the powdery form or be prepared as granulates. Tailings originating along the production line include slags from the rolldown furnaces and synthetic gypsum formed in desulphurization of flue gases.

The output of the rolldown furnaces calculated into the dry mass of zinc-bearing charge is:

- 80 Mg/24 hrs in the furnace treating high-sulphur charge,
- 140 Mg /24 hrs in the furnace treating sulphur-free charge, which after recalculation into normal (wet) charge gives:
- 121.2 Mg/24 hrs in the furnace treating high-sulphur charge,
- 155.5 Mg/24 hrs in the furnace treating sulphur-free charge.

Shrinking of primary resources and environmental reasons are the factors that have altered steelmaking waste dusts with elevated zinc contents into a valuable secondary material. Among the methods of utilization of such zinc-bearing waste that have been discussed above, the most rational and cost-effective is the method based on rolldown zinc processing. It is the method metallurgically proved worldwide, also in the Polish plant run by the „Bolesław Recykling” Ltd company.

Steelmaking dust disposed of on dumps have negative impact on the environment, mainly due to uncontrolled emission of dusts containing heavy metals, particularly zinc, lead and cadmium. These emissions contaminate the atmosphere, surface and underground waters, and soils as well. Therefore, the existing methods of utilization of the steelmaking dusts containing elevated amounts of zinc described above should urgently be improved and adapted to the best available technologies (BREF), advised by the European Union. According to them, the raw materials to the process (steelmaking dusts, scrap metal, fine coke) are stored in the bins. They must be mixed, sometimes pelletized, weighted and sent directly or *via* the charge bin into the rolldown furnace (Waelz kiln). The working temperature of the kiln is usually 1200°C. The charge is dried going down the kiln and then heated to the required temperature by a stream of counter-current flowing combustion gases and in the contact with the hot kiln lining. Depending on the inclination angle of the kiln, its length and rotation speed, the time of the charge residence in the kiln ranges from 4 to 6 hours. In the strongly reducing atmosphere of the kiln, zinc oxide is reduced to metallic zinc that is vaporized, and next oxidized with excess air. Zinc oxide is carried away from the kiln with flue gases and separated out in filtering installations. The system of flue gas cleaning is usually composed of the dust settling chamber, cooling section and electrofilters, and if further cooling is applied of bag filters as well. Slags formed in the kiln are continuously removed from the down end of the furnace and transferred to cooling. After cooling, sieving and crushing, the slag may be utilized in construction works, for instance as the road sub-crust. Besides, the slag may be an addition in cement manufacturing processes, and considering its high Fe content also in iron metallurgy.

According to BREF, steelmaking dusts are the essential component of the rolldown charge, but the Waelz kilns may also treat final waste sludge from hydrometallurgical production of zinc (as it is done in the Polish plant in Bolesław — see above). Zinc oxide — the final product of the rolldown process — may be processed in several ways. One of them is its briquetting or pelletizing and further processing in shaft furnaces.

REFERENCES

1. *Duch A.* Zmniejszenie emisji pyłów z filtrów tkaninowych w Hucie Cynku MIASTECZKO ŚLĄSKIE // Ochrona powietrza i problem odpadów. — 1997. — № 4.
2. *Kapias P., Stelmach R., Gazda J.* Rozpoznanie metod odzysku cynku i ołowiu z pyłów powstających w procesie przerobu złomów i stali // Rudy i metale nieżelazne. — 1999. — № 6.
3. *Prajsnar R., Kapias P., Bednarek P., Bielecka A., Stós E., Zakrzewski J.* Stan technologii i techniki hutnictwa cynku i ołowiu na świecie // Rudy i metale nieżelazne. — 1996. — № 12.
4. Sprawozdania z wyjazdów zagranicznych pracowników “Bolesław Recykling” / Sp. Z o.o. — 2002.

Ивона Кучинска

Горно-металлургическая академия, горно-инженерный факультет,
кафедра экологии промышленных территорий,
Краков, Польша

МЕТОДЫ УТИЛИЗАЦИИ СТАЛЕЛИТЕЙНЫХ ПЫЛЕВЫХ ОТХОДОВ С ПОВЫШЕННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ ЦИНКА

Резюме

В металлургическом производстве вырабатывается значительное количество сталелитейной пыли с повышенным содержанием цинка, которая считается отходом производства. В статье представлены различные методики восстановления цинка из отходов, которые используются в различных странах мира. В статье представлена методика BREF, признанная в ЕС как одна из лучших — технология восстановления цинка из сталелитейных пылевых отходов.

Ключевые слова: сталелитейные пылевые отходы с повышенным содержанием цинка, гидрометаллургические методы, пирометаллургические методы, восстановление цинка из отходов, процесс обкатки.

Ивона Кучинська

Гірничо-металургійна академія, гірничо-інженерний факультет,
кафедра екології промислових територій,
Краків, Польща

МЕТОДИ УТИЛІЗАЦІЇ СТАЛИВАРНИХ ПИЛОВИХ ВІДХОДІВ З ПІДВИЩЕНИМ ВМІСТОМ ЦИНКУ

Резюме

У металургійному виробництві виробляється значна кількість сталеливарного пилу з підвищеним вмістом цинку, яка вважається відходом виробництва. У статті представлені різні методики відновлення цинку з відходів, які використовуються в різних країнах світу. У статті представлена методика BREF, визнана в ЄС як одна з кращих, — технологія відновлення цинку із сталеливарних пилових відходів.

Ключові слова: сталеливарні пилові відходи з підвищеним вмістом цинку, гідрометалургійні методи, пирометалургічні методи, відновлення цинку з відходів, процес обкатки.

УДК 541.138

А. А. Джамбек, О. И. Джамбек, Ф. В. Макордей, Ю. В. ИшковОдесский национальный университет имени И. И. Мечникова,
проблемная научно-исследовательская лаборатория топливных элементов,
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082, Украина**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗДУШНЫХ
ЭЛЕКТРОДОВ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛОПОРФИРИНОВ**

Методом циклической вольтамперометрии изучено окислительно-восстановительное поведение 5,10,15,20-тетра-(4-метоксифенил)-порфирина, 5,10,15,20-тетра-(3,5-ди-третбутилфенил)-порфирина и их комплексов с Co(II) в составе воздушного газодиффузионного электрода в щелочном растворе. Исследованы ресурсные возможности электродов в условиях циклической нагрузки.

Ключевые слова: воздушный электрод, металлопорфирины, циклическая вольтамперометрия.

Для широкого применения разных источников энергии необходимо расширение спектра электрокатализаторов, которые не содержат дорогие и дефицитные материалы. Исследования показали, что одним из перспективных направлений является использование в качестве электрокатализаторов металлоорганических комплексов, в том числе и металлопорфиринов [1–4]. Возможность применения органических комплексов металлов на основе порфирина и его аналогов обусловлена тремя основными факторами: высокой активностью в различных гетерогенных окислительно-восстановительных реакциях, наличием полупроводниковых свойств, высокой химической и термической устойчивостью.

Целью настоящей работы является изучение электрохимических и электрокаталитических свойств 5,10,15,20-тетра-(4-метоксифенил)-порфирина (далее ТМФП); 5,10,15,20-тетра-(3,5-ди-третбутилфенил)-порфирина (далее ТТБ) и их комплексов с Co(II) (далее CoTMФП и CoTTБ , соответственно) в составе воздушного газодиффузионного электрода в щелочном растворе. На примере кислородной реакции нами изучены физико-химические и электрокаталитические свойства порфиринов и их комплексов с Co(II) для определения возможности их применения в качестве катодных материалов для химических источников тока разного назначения.

Электрохимические исследования воздушных электродов с активным слоем, содержащим до 2 мг/см^2 исследуемого вещества, проводили в 7 н растворе гидроксида калия при температуре 30°C на воздухе, в полуэлементе с никелевым противозлектродом. Так как исследуемые соединения имеют низкую величину проводимости, катализатор получали методом нанесения лигандов и их комплексов из неводного раствора (диметилформамид) на высокодисперсный носитель (ацетиленовая сажа) в соотношении 1:9. Воздушные газодиффузионные электроды были изготовлены прессова-

нием активного и запорного слоев с никелевым токовым коллектором. В качестве гидрофобизатора использовали фторопласт марки Ф-4ДВ (15 %, масс.). Преимуществом пористых газодиффузионных электродов является возможность максимального развития зоны электрохимической реакции путем оптимизации пористой структуры и распределения частиц электрокатализатора, электролита и газа. По данным дифференциального термического анализа (ДТА) установлено, что на воздухе при температуре <math> < 350 \text{ }^\circ\text{C}</math> для лигандов и их комплексов с Co(II) протекают процессы окисления и деструкции органической составляющей, которые не наблюдаются в инертной атмосфере до $400\text{--}500 \text{ }^\circ\text{C}$. Поэтому последующую термическую обработку электродов проводили при $350 \text{ }^\circ\text{C}$ (температура спекания фторопласта) в течение 50 мин в токе инертного газа (азот). Циклические I - E -кривые снимали с помощью потенциостата ПИ-50-1,1 и программатора ПР-8. В качестве электрода сравнения использовали окисно-ртутный электрод. В тексте и таблице потенциалы приведены относительно данного электрода. Циклические вольтамперограммы снимали в интервале $-0,4 \div +0,7 \text{ В}$ и скорости сканирования 20 мВ/с до постоянного хода I - E кривых. Электрохимическую активность электродов на основе образцов активных масс для процессов электровосстановления и электроокисления кислорода оценивали по величине генерируемого тока в процессе испытаний при потенциалах $-0,4$ и $0,7 \text{ В}$, соответственно.

Результаты дифференциального термического анализа органических соединений, катодных масс и электрохимических исследований воздушных электродов на их основе приведены в таблице.

Таблица

Результаты ДТА и электрохимических исследований образцов катализатора, активных масс (АМ) и электродов на их основе

Объект исследований.	$t_{\text{разл.}}, \text{ }^\circ\text{C}$			Электрохимические исследования воздушных электродов					
	Индивид. в-во		АМ	$j_{\phi=-0,4 \text{ В}}, \text{ мА/см}^2$	$j_{\phi=0,7 \text{ В}}, \text{ мА/см}^2$	$Q^+/Q, \%$	$n, \text{ цикл.}$	$\phi'_p, \text{ мВ/цикл}$	$\phi'_z, \text{ мВ/цикл}$
	N_2	возд	возд						
Сажа	—	617	489	0,6	0,3	60	—	—	—
ТТБ	454	341	343	54	9	94	—	—	—
СоТТБ	438	230	283	83	17	7	100	-0,3	0,6
ТМФП	497	320	323	117	31	93	40	-4,6	2,9
СоТМФП	500	227	295	180	65	9	100	-1,5	1,6

Согласно данным ДТА для всех образцов катализатора выявлено значительную термическую устойчивость в атмосфере азота. В отличие от азота, в атмосфере которого протекает лишь термическая деструкция, в присут-

свии кислорода наблюдается дальнейшее окисление продуктов деструкции. Вследствие этого температуры начала разложения исследуемых соединений и активных масс на их основе в воздушной атмосфере более низкие. Введение же в состав лигандов металла снижает температуру разложения комплексов на воздухе по сравнению с лигандами в 1,4–1,5 раза (сравнить 320 и 227, 341 и 230, соответственно), что свидетельствует об их высокой каталитической активности в окислительно-восстановительном процессе. Более высокая термическая устойчивость на воздухе ТТБ и активной массы на его основе связана, очевидно, с экранированием порфиринового кольца объемными третбутилфенильными заместителями. Нанесение лигандов на электропроводный носитель и введение гидрофобизатора практически не влияет на термическую устойчивость на воздухе ТТБ и ТМФП, а для их комплексов с Co(II) — даже повышается.

Анализ результатов электрохимических исследований показал, что наблюдается рост электрокаталитической активности как в положительной, так и отрицательной области в следующем ряду: $\text{сажа} < \text{ТТБ} < \text{CoТТБ} < \text{ТМФП} < \text{CoТМФП}$. Каталитическая активность соединений на основе ТМФП в 2,1–2,2 (электровосстановление) и 3,5–3,8 (электроокисление) раза выше, чем ТТБ и его комплекса. Это связано, очевидно, с тем, что объемные заместители в составе ТТБ затрудняют доставку кислорода к центрам генерации тока.

По механизму протекания реакции электровосстановления кислорода исследуемые катализаторы можно разделить на две группы: катализаторы на основе ТТБ, ТМФП, для которых реакция протекает по двухэлектронному механизму с образованием промежуточного продукта HO_2^- , и — CoТТБ , CoТМФП , для которых наблюдается преимущественно четырехэлектронный механизм с образованием OH^- . Об этом свидетельствуют высокие значения соотношения емкостей процессов электроокисления пероксид-иона и электровосстановления кислорода для лигандов, и низкие — для их комплексов. Очевидно, лиганды обладают низкой каталитической активностью в реакции разложения HO_2^- , которая накапливается в поровом пространстве электрода. В отличие от ТТБ и ТМФП их комплексы с Co(II) являются катализаторами реакции электроокисления пероксид-иона. Поэтому отношение Q^+/Q^- значительно уменьшается, вследствие чего возрастает эффективность использования кислорода — в 1,54 раза по сравнению с лигандами.

Значительное количество пероксид-иона, образующегося при катодной поляризации, низкая константа скорости его химического разложения отрицательно сказываются на ресурсных возможностях электродов на основе порфиринов. Образование HO_2^- нежелательно, так как сопровождается понижением потенциала катода, понижается эффективность использования кислорода и создаются условия для окислительного распада катализатора. На скорость поляризации электродов при циклировании влияет окисление пероксид-ионом поверхности активного слоя на основе углеродного носителя, модифицированного порфиринами или их комплексами с Co(II) . Как следствие возрастает скорость просачивания электролита через

каталитически активный слой до границы с гидрозакорным. После достижения электролитом границы в процесс электровосстановления кислорода включается и сажа гидрозакорного слоя, на которой протекает образование пероксид-иона, вследствие чего возрастает скорость поляризации электрода. После этого наблюдается процесс затопления газовых пор, что приводит к снижению электрохимических характеристик электрода. Поэтому, чем выше устойчивость катализатора к действию иона-окислителя HO_2^- , который образуется при электровосстановлении кислорода, тем меньше скорость поляризации. Так, для CoTMФП электролит также просачивается до границы двух слоев, но более медленно.

Проведенные исследования кислородных электродов для металл-воздушных источников тока на основе порфиринов и их комплексов с Co(II) показали перспективность их использования как катализаторов реакции электровосстановления кислорода, которые не содержат дорогие и дефицитные материалы. Выявлено, что на механизм реакции электровосстановления кислорода и электрохимическую активность катализатора влияет тип лиганда. Наиболее высокую активность получено для электрода на основе CoTMФП , для которого реакция протекает преимущественно по четырехэлектронному механизму.

Результаты исследования показали практическую возможность определения электрохимических характеристик органических соединений и их комплексов в составе воздушных газодиффузионных электродов, которые могут быть использованы при создании химических источников тока с воздушным или кислородным электродом, сенсоров.

Литература

1. Самолетов О. В., Базанов М. И., Евсеев А. А., Петров А. В. и др. Электрохимические и электрокаталитические свойства β -октабром-мезо-тетрафенилпорфирина и его μ -оксиди-мерного комплекса с железом // Изв. Вузов. Химия и хим. технология. — 2004. — Т. 47, вып. 10. — С. 21–23.
2. Евсеев А. А., Базанов М. И., Галанин Н. Е., Петров А. В. и др. Электрохимические и электрокаталитические свойства мезо-фенилзамещенных кобальтовых комплексов тетрабензопорфина // Изв. Вузов. Химия и хим. технология. — 2004. — Т. 47, вып. 10. — С. 24–27.
3. Джамбек А. А., Джамбек О. И., Макордей Ф. В., Жилина З. И., Ишков Ю. В. Электрохимическое исследование комплекса Mn(III) с 5,10,15,20-тетра-фенилпорфирином в составе кислородного газодиффузионного электрода // Укр. хим. журн. — 2006. — Т. 72, № 2. — С. 101–104.
4. Джамбек О. А., Джамбек О. И., Макордей Ф. В., Ишков Ю. В. Особливості поведінки повітряних електродів на основі металопорфіринів в лужному розчині // Науковий вісник Чернівецького університету. — 2008. — Вип. 401.: Хімія. — С. 38–40.

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
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082, Україна

ЕЛЕКТРОХІМІЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ПОВІТРЯНИХ ЕЛЕКТРОДІВ НА ОСНОВІ МЕТАЛОПОРФІРИНІВ

Резюме

Методом циклічної вольтамперометрії вивчено окислювально-відновну поведінку 5,10,15,20-тетра-(4-метоксіфеніл)-порфірину, 5,10,15,20-тетра-(3,5-ди-третбутилфеніл)-порфірину та їх комплексів з Co(II) у складі повітряного газодифузійного електрода в лужному розчині. Досліджено ресурсні можливості електродів в умовах циклічного навантаження.

Ключові слова: повітряний електрод, металопорфірини, циклічна вольтамперометрія.

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 ELECTROCHEMICAL RESEARCH OF AIR ELECTRODES ON THE BASIS METAL-PORPHYRINES

Summary

The oxidation-reduction behavior of 5,10,15,20-tetra-(4-methoxyphenyl)-porphyrin, 5,10,15,20-tetra-(3,5-di-tertbutylphenyl)- porphyrin and them complexes with Co (II) forming part of air gas-diffusion electrode in alkaline solution has been studied with cyclic voltammometry. Power resources of electrodes under cyclic loading have been researched.

Key words: air electrode, metal-porphyrines, cyclic voltammometry.

УДК 546.224-31:547.327

Р. Е. Хома^{1,2}, А. А. Шестака², В. О. Гельмбольдт²¹ Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова, ул. Дворянская, 2, Одесса, Украина, 65082; email: rek@onu.edu.ua² Физико-химический институт защиты окружающей среды и человека Министерства образования и науки Украины и НАН Украины, Одесса ул. Преображенская, 3, Одесса, Украина, 65082; email: eksvar@ukr.net

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ОКСИДА СЕРЫ (IV) С 2-ИМИДАЗОЛИДИНОМ И БИУРЕТОМ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Методом рН-метрического титрования изучено взаимодействие в системах «оксид серы (IV) — 2-имидазолидинон (биурет) — вода». Установлено образование молекулярных и анионных комплексов, состав и устойчивость которых зависят от природы и концентрации компонентов в растворе, а также температуры и электронных характеристик комплексов.

Ключевые слова: оксид серы (IV), амиды, водные растворы.

Настоящая работа выполнена в развитие систематических исследований, направленных на разработку теоретических основ процессов улавливания кислых газов, в том числе оксида серы (IV), N,O-содержащими органическими основаниями [1–3]. Ранее изучено взаимодействие SO₂ с водными растворами амидов и их производных [4–6], установлено влияние N-алкилирования амидов на состав и свойства соответствующих продуктов взаимодействия. Для уточнения характера указанного влияния нами в качестве объектов исследования выбраны 2-имидазолидинон и биурет — производные карбамида, содержащие этиленовый и амидный фрагменты. В качестве метода исследования использован метод рН-метрического титрования, данные которого ранее [5] успешно применялись для установления компонентного состава систем «оксид серы (IV) — амид — вода» и расчета констант образования комплексов.

Методика проведения эксперимента детально описана в [5, 6]. На рис. 1 представлены данные рН-метрического титрования газообразным SO₂ водных 0,10 М растворов 2-имидазолидинона при 278 и 293 К и биурета при 293 К. Последнее связано с незначительной растворимостью биурета в воде при 278 К.

Судя по приведенной на рис. 2 дифференциальной кривой титрования, при взаимодействии оксида серы (IV) с водными растворами амидов образуются соединения различного состава (табл. 1). Аналогично [4, 5] в большинстве случаев на дифференциальных кривых наблюдаются экстремумы при соотношениях $Q_{Am} : Q_{SO_2} = 2 : 1$ и $1 : 1$ (где Q_{Am} — общая концентрация амида в растворе, $Q_{Am} = 0,10$ моль/л; Q_{SO_2} — общая концентрация оксида серы (IV) в растворе), отвечающее, согласно [5, 6], стехиометрии основных форм в растворе.

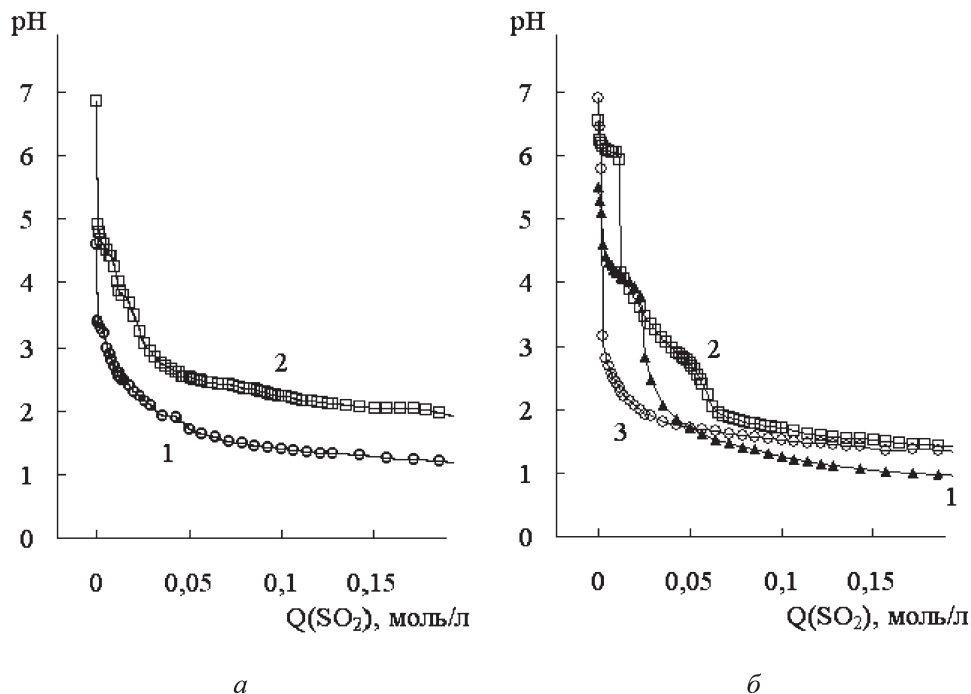
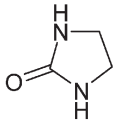
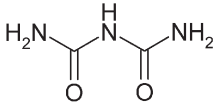


Рис. 1. pH-метрические кривые титрования воды (1), 0,10 М водных растворов 2-имидазолидинона (2) и биурета (3) газообразным SO_2 при 278 (а) и 293 К (б)

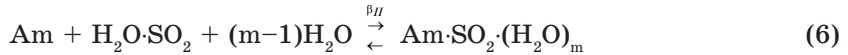
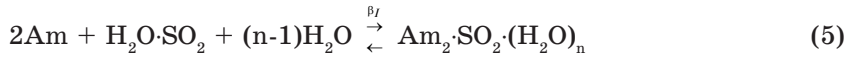
Таблица 1

Состав соединений в системах $SO_2 - Am - H_2O$

Амид	Состав комплекса, $Q_{Am} : Q_{SO_2}$	
	T = 278 К	T = 293 К
 2-имидазолидинон	4:1; 2:1; 1:1; 2:3	4:1; 2:1; 1:1; 2:3; 1:2
 биурет		4:1; 2:1; 5:4; 1:1; 2:3

Более высокие значения pH растворов «оксид серы (IV) — 2-имидазолидинон — вода» при 278 К, по сравнению с растворами « $SO_2 - H_2O$ » при одном и том же содержании SO_2 (рис. 1а), указывают, согласно [5], что в первых растворах протекают реакции (1–6) с образованием молекулярных комплексов состава $Am_2 \cdot SO_2 \cdot (H_2O)_n$ (I) и $Am \cdot SO_2 \cdot (H_2O)_m$ (II).





При 293 К с оксидом серы (IV) в водных растворах 2-имидазолидинон (рис. 1б) образует молекулярный комплекс состава (I) в отличие от ациклических амидов (формамида, диметилформамида, ацетамида, диметилацетамида, карбамида, тетраметилкарбамида, *трет*-бутилкарбамида и биурета), образующих анионные комплексы состава $[\text{Am}_2\cdot\text{HSO}_3]^-$ (III) и $[\text{Am}_4\cdot\text{S}_2\text{O}_5]^{2-}$ (IV) [5, 6] за счет Н-связывания, в котором участвуют N-H протоны амида [7]. Это также, очевидно, связано с экранирующим эффектом этиленового фрагмента в структуре 2-имидазолидинона, препятствующим координации анионов к углероду карбонильной группы [8].

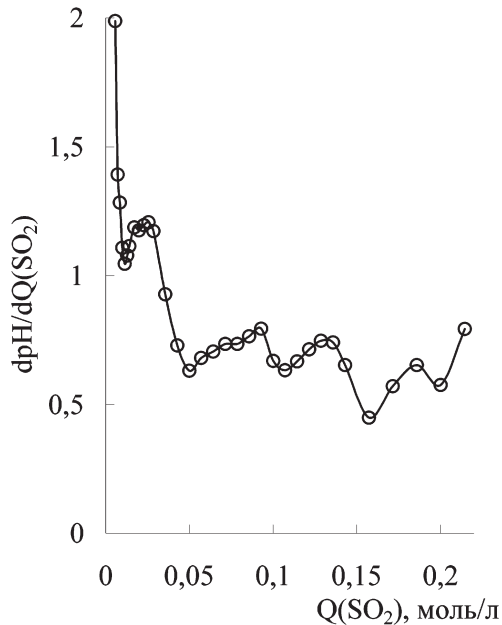


Рис. 2. Дифференциальная кривая титрования 0,10 М раствора 2-имидазолидинона газообразным оксидом серы (IV) при 293 К

О связывании биурета в анионные соединения III и IV, как и в случае

других ациклических амидов [5, 6], свидетельствуют меньшие значения pH растворов « $SO_2 - NH_2C(O)NHC(O)NH_2 - H_2O$ », по сравнению с растворами « $SO_2 - H_2O$ » с тем же содержанием SO_2 при $Q_{SO_2} \leq 0,05$ моль/л (рис. 16). Образование анионных комплексов III и IV (уравнения 7, 8) вызывает смещение равновесия (1) вправо и накопление свободных ионов H^+ . Это, по-видимому, обусловлено тем, что способность амидов образовывать H-связанные комплексы с анионами [7] выше, чем их способность к протонированию.



Биурет и 2-имидазолидинон, подобно амидам, исследованным в работах [5, 6], с оксидом серы (IV) в водных растворах при $0,05 < Q_{SO_2} < 0,10$ моль/л (рис. 16) образуют молекулярные комплексы состава II.

Расчет равновесий в указанных системах осуществлен, как описано в [5, 6]. На основании полученных данных были построены диаграммы компонентного состава изученных систем, например, содержащей 2-имидазолидинон (рис. 3).

Как следует из (рис. 3), с увеличением Q_{SO_2} (вплоть до 0,05 моль/л), сопровождающимся ростом кислотности системы (рис. 1), наблюдается увеличение мольной доли соединения I относительно общего содержания азота (рис. 3, кривая 2) от — 0,20 до $> 0,90$ за счет связывания свободного 2-имидазолидинона (рис. 3, кривая 5) в указанный комплекс при 278 и 293 К. Параллельно происходит уменьшение мольной доли соединения I относительно общего содержания серы (рис. 3, кривая 1) от — 0,99 до — 0,91 при 278 К и от — 1,00 до — 0,95 при 293 К. При этом суммарное накопление форм $SO_2 \cdot H_2O$, $HOSO_2^-$ и $S_2O_5^{2-}$ (рис. 3, кривые 6–8) относительно общего содержания серы достигает 0,09 (pH = 2,55) и 0,05 (pH = 2,75) при 278 и 293 К, соответственно. Дальнейшее увеличение Q_{SO_2} (от 0,05 до 0,10 моль/л) сопровождается разрушением соединения I (кривые 1, 2) и образованием комплекса II (кривые 3, 4). Суммарное содержание закомплексованного SO_2 в виде I и II (кривые 1, 4) при 278 К колеблется в пределах $0,91 \div 0,93$, а при 293 К уменьшается от — 0,95 до — 0,54. Параллельно происходит увеличение мольных долей $SO_2 \cdot H_2O$ (рис. 26, кривая 7), $HOSO_2^-$ (рис. 36, кривая 8) и $S_2O_5^{2-}$ (рис. 36, кривая 6) при 293 К, причем их суммарное содержание достигает 0,47 ($Q_{SO_2} = 0,10$ моль/л; pH = 1,70). Суммарное содержание закомплексованного 2-имидазолидинона в виде I и II (кривые 2, 3) достигает своего максимального значения при $Q_{SO_2} = 0,10$ моль/л (0,97 при 278 К и — 1,00 при 293 К).

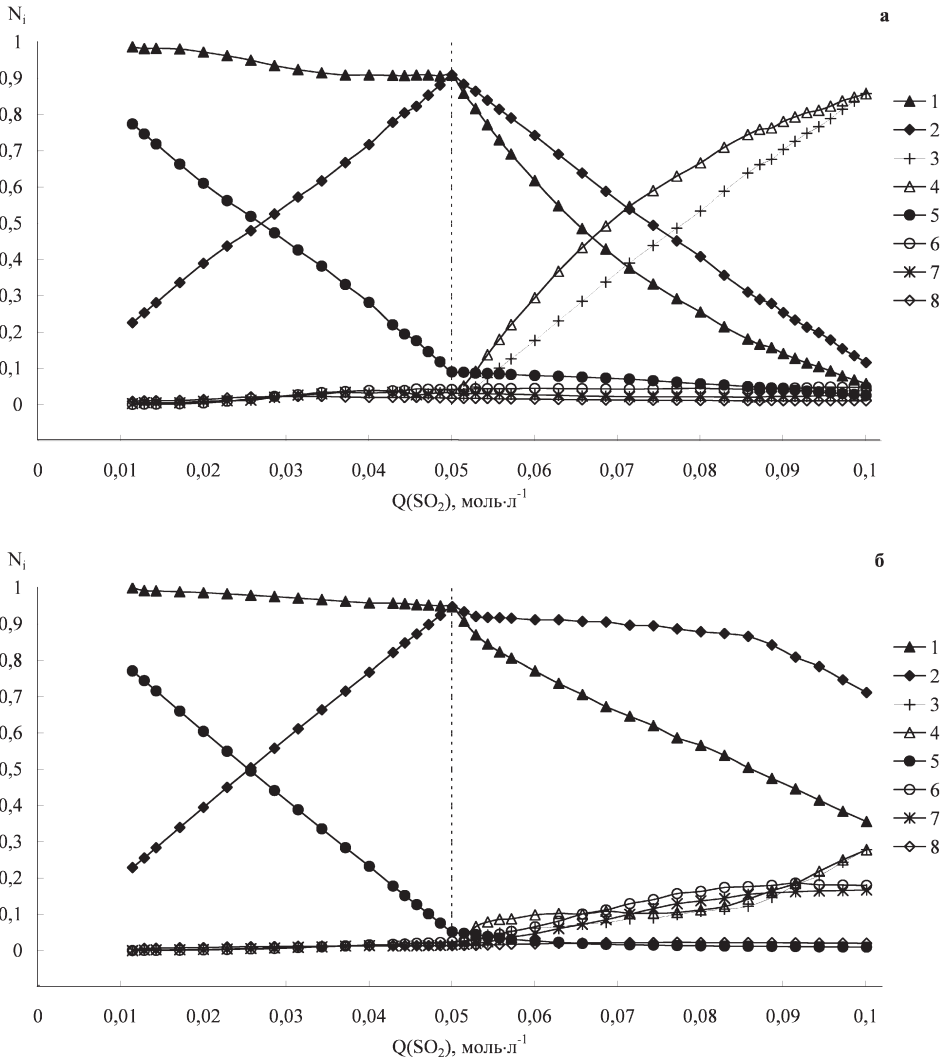


Рис. 3. Диаграммы долевого распределения различных форм в системе «SO₂ — NC(=O)N — H₂O» в зависимости от Q_{SO₂} при 278 К (а),

293 К (б). N-мольная доля комплексов I (1, 2), II (3, 4), CH₃CONH₂ (5), S₂O₅²⁻ (6), SO₂·H₂O (7); HOSO₂⁻ (8) относительно общего содержания серы (1, 4, 6–8) и азота (2, 3, 5)

В результате обработки экспериментальных данных рассчитаны концентрационные константы комплексообразования β_I, β_{II} для 2-имидазолидинона и β_{II} — β_{IV} для биурета. Зависимость концентрационных констант комплексообразования от общего содержания оксида серы (IV) имеет пря-

молинейный характер (подобно представленному в [5]) и описывается уравнением вида (9), параметры которого приведены в табл. 2.

$$p\beta_i = A_i + B_i Q_{SO_2} \quad (9)$$

По определению константа равновесия химической реакции в идеальном растворе для веществ, взятых в стандартном состоянии, является термодинамической. В реальных условиях этому отвечают бесконечно разбавленные растворы, для которых ионная сила и концентрация веществ в растворе стремятся к нулю [9]. В системах « SO_2 — Ам — H_2O » при $Q_{SO_2} \rightarrow 0$ величина ионной силы также стремится к нулю, поскольку амиды — неэлектролиты [10], а для уравнения (7) при этих условиях величина A_i будет условно отвечать термодинамической константе комплексообразования β_i^T .

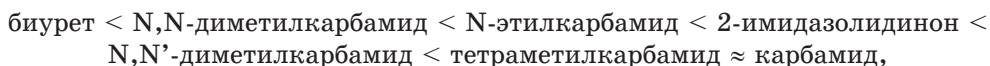
Таблица 2

Значения параметров в уравнении (9)

комплекс i	Ам	A_i	B_i	R	n
Q_{SO_2} 0,01–0,05 моль/л; 278 К					
I	2-имидазолидинон	-1,26	-80,98	0,998	11
Q_{SO_2} 0,05–0,10 моль/л; 278 К					
II	2-имидазолидинон	-2,37	-17,15	0,998	25
Q_{SO_2} 0,02–0,05 моль/л; 293 К					
I	2-имидазолидинон	-2,04	-80,02	0,975	7
III	биурет	-4,36	35,94	0,967	9
IV	биурет	-8,27	84,11	0,990	11
Q_{SO_2} 0,05–0,10 моль/л; 293 К					
II	2-имидазолидинон	-0,93	-23,12	0,975	7
II	биурет	0,24	-20,82	0,973	6

Константа A_{II} в уравнении (9), соответствующая отрицательному десятичному логарифму термодинамической константы комплексообразования [5], для комплекса с биуретом принимает положительное значение (табл. 2).

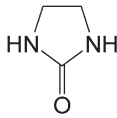
С учетом данных [5, 6] ряд изменения сродства производных карбамида к оксиду серы (IV) в водных растворах при 293 К имеет вид:



причем прослеживается тенденция к упрочнению молекулярных комплексов II с понижением первого потенциала ионизации $\Delta(\text{НСМО-ВЗМО})$ соответствующих соединений (табл. 3). При этом предельным орбиталям (ВЗМО и НСМО) в соединениях (II) отвечают молекулярные орбитали (МО) SO_2 , а именно атомные орбитали (АО) S (за исключением карбамида).

Таблица 3

Результаты квантовохимических расчетов молекулярных комплексов II методом Монте-Карло в полуэмпирическом приближении RM3

Амид	lg β ^T	μ, Д	Энергия, эВ							Лит-ра
			Атом	АО	ВЗМО	Атом	АО	НСМО	Δ(НСМО-ВЗМО)	
H ₂ NCONHCONH ₂	-0,24	5,357	S	3s	-10,04	S	3p _x	-1,10	8,94	
(CH ₃) ₂ NHCONH ₂	0,64	4,063	S	3p _y	-9,57	S	3p _z	-1,41	8,16	[4]
C ₂ H ₅ NHCONH ₂	0,86	5,993	S	3p _y	-9,74	S	3p _z	-1,68	8,06	[4]
	0,93	3,107	S	3p _x	-9,91	S	3p _y	-1,10	8,81	
CH ₃ NHCONHCH ₃	1,00	5,142	S	3p _y	-9,60	S	3p _z	-1,68	7,92	[4]
(CH ₃) ₂ NCON(CH ₃) ₂	1,27	5,103	S	3s	-9,19	S	3p _x	-1,68	7,51	[4]
H ₂ NCONH ₂	1,29	7,562	O*	2s	-9,64	O*	2p _x	-1,98	7,66	[4]

* MO SO₂

Согласно расчетам (табл. 3) соединение II оксида серы (IV) с 2-имидазолидином характеризуется более высоким потенциалом ионизации, чем молекулярные комплексы II с N,N-диметилкарбамидом и N-этилкарбамидом. При этом константа комплексообразования β^T_{II}, определенная экспериментально, для 2-имидазолидинона выше, чем для N-этилкарбамида и N,N-диметилкарбамида. Это, очевидно, обусловлено тем, что в указанных системах одновременно возможно сосуществование молекулярных комплексов II и анионных Am·HOSO₂⁻, Am₂·S₂O₅²⁻ [5, 6, 10], причем способность 2-имидазолидинона к образованию анионных соединений с SO₂ в водных растворах ниже, чем у ациклических амидов, о чем уже упоминалось выше. С использованием данных только метода рН-метрии не представляется возможным одновременно зафиксировать молекулярные и анионные комплексы и разделить их вклады в кислотно-основные характеристики (рН) указанных систем. Так, если в водных растворах оксида серы (IV) с амидами молекулярные комплексы преобладают над анионными, то растворы «SO₂ — Am — H₂O» имеют более высокие значения рН, чем «SO₂ — H₂O», при том же содержании SO₂ [5, 6, 11].

Первый потенциал ионизации в комплексе II с карбамидом выше, чем в комплексе с тетраметилкарбамидом, при этом устойчивость первого и второго комплексов примерно одинаковы (табл. 3). Это связано с тем, что вышеуказанным потенциалам отвечают σ_s → σ_{p_x} переходы, за которые в комплексе с тетраметилкарбамидом ответственны АО S, а в соединении с карбамидом — АО кислорода [6].

В вышеуказанном ряду с ослаблением поля лигандов (производных карбамида) ВЗМО и НСМО комплексообразователя (SO_2), которым отвечают АО S, более существенно различаются по энергиям.

Таким образом, методом рН-метрического титрования определен состав и оценена устойчивость продуктов взаимодействия SO_2 с 2-имидазолидином и биуретом в водных растворах. С использованием литературных данных установлена зависимость состава и устойчивости образуемых соединений в указанных системах от температуры и электронных характеристик комплексов.

Авторы искренне признательны проф. И. И. Сейфуллиной (ОНУ имени И. И. Мечникова) за полезное обсуждение результатов работы и конструктивные замечания.

Литература

1. Эннан А. А., Кац Б. М. Аддукты тетрафторида кремния // Успехи химии. — 1974. — Т. 43, № 7. — С. 1186–1206.
2. Эннан А. А., Гельмбольдт В. О. Тетрафторид кремния в реакциях с органическими основаниями. — Одесса: Экология, 2005. — 160 с.
3. Гельмбольдт В. О., Хома Р. Е., Эннан А. А. Органические основания в процессах улавливания и утилизации оксида серы (IV) (обзор) // Энерготехнологии и ресурсосбережения. — 2008. — № 4. — С. 51–58.
4. Хома Р. Е., Никитин В. И., Гавриленко М. И. О взаимодействии диоксида серы с водными растворами карбамида // Ж. прикл. химии. — 2003. — Т. 76. — № 4. — С. 533–537.
5. Хома Р. Е., Гавриленко М. И., Никитин В. И. Взаимодействие диоксида серы с водными растворами амидов // Ж. общ. химии. — 2005. — Т. 75. — № 5. — С. 771–777.
6. Хома Р. Е. Кислотно-основна взаємодія діоксиду сірки з водними розчинами амідів // Дис... канд. хім. наук. — Одеса, 2005. — 153 с.
7. Amendola V., Mez D. E.-G., Fabbrizzi L., Licchelli M. What anions do to N-H-containing receptors // Acc. Chem. Res. — 2006. — Vol. 39, № 5. — P. 343–353.
8. Общая органическая химия: В 12 т. / Под ред. Д. Бартона, У. Д. Оллиса: Пер. с англ. — М.: Химия, 1983. — Т. 2: Кислородсодержащие соединения — 856 с.
9. Хартли Ф., Бергес К., Оллок Р. Равновесия в растворах: Пер. с англ. М.: Мир, 1983. — 360 с.
10. Общая органическая химия: В 12 т. / Под ред. Д. Бартона, У. Д. Оллиса: Пер. с англ. — М.: Химия, 1983. — Т.4: Карбоновые кислоты и их производные. Соединения фосфора. — 727 с.
11. Хома Р. Е., Гавриленко М. И. Анионные комплексы — продукты взаимодействия в системах « SO_2 — карбамид (ацетамид) — H_2O » // Ж. общ. химии (в печати).

Р. Е. Хома^{1,2}, О. О. Шестака², В. О. Гельмбольдт²

¹Одеський національний університет імені І. І. Мечникова,
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082;

e-mail: rek@onu.edu.ua

²Фізико-хімічний інститут захисту навколишнього середовища і людини
Міністерства освіти та науки України і НАН України,
вул. Преображенська, 3, Одеса, 65082; eksvar@ukr.net

ВЗАЄМОДІЯ ОКСИДУ СІРКИ (IV) З 2-ІМІДАЗОЛІДІНОМ І БІУРЕТОМ У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ

Резюме

Методом рН-метричного титрування вивчена взаємодія в системах «оксид сірки (IV) — 2-імідазолідінон (біурет) — вода». Встановлено утворення молекулярних і аніонних комплексів, склад та стійкість яких залежить від природи і концентрації компонентів у розчині, а також температури та електронних характеристик комплексів.

Ключові слова: оксид сірки (IV), амід, водні розчини.

R. E. Khoma^{1,2}, A. A. Shestaka², V. O. Gelmboldt²

¹Odessa I. I. Mechnikov National University, Dvoryankaya str., 2,
Odessa, 65082, Ukraine; email: rek@onu.edu.ua

²Physico-Chemical Institute of Environment and Human Protection,
Preobrazhenskaya str., 3, 65082, Odessa, Ukraine, eksvar@ukr.net

THE INTERACTION OF SULPHUR DIOXIDE WITH 2-IMIDAZOLIDINONE AND BIURET IN AQUEOUS SOLUTIONS

Summary

The interaction in «sulphur dioxide — 2-imidazolidinone (biuret) — water» systems has been investigated by pH-metric titration method. The formation of molecular and anion complexes has been stated, their structure and stability depend on the nature and concentration of components in a solution as well as on temperature and electronic characteristics of complexes.

Key words: sulphur dioxide, amides, aqueous solutions.

УДК]621.355

А. С. Липилин, А. В. Никонов, А. В. СпиринИнститут электрофизики Уро РАН, г. Екатеринбург, Россия,
e-mail: lipilin@iep.uran.ru**ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ЭНЕРГОНАПРЯЖЕННЫХ СИСТЕМ
НА ТВЕРДООКСИДНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТАХ (КОНЦЕПЦИЯ
РАЗВИТИЯ ТОТЭ — SOFC)**

Прямое преобразование химической энергии топлива в электрическую энергию с использованием твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ — SOFC) является перспективной технологией высокоэффективной, экологически чистой энергетики. Единичные топливные элементы являются многослойной гетероструктурой на основе ионпроводящего твердого электролита, состоящей из материалов с различными свойствами и типом проводимости. Если материал электролита должен обладать высокой чисто ионной проводимостью и быть газонепроницаемым, то материалы электродов должны иметь высокие электронную и ионную проводимости, каталитическую активность и обладать достаточной пористостью для доставки и отвода реагентов на трехфазную границу, где идут основные реакции, чтобы не создавать диффузионных затруднений и не ограничивать протекание тока.

Ключевые слова: ТОТЭ — SOFC; ТОТЭ с несущим электролитом, ТОТЭ с несущим электродом, твердый электролит на основе диоксида циркония YSZ, ScSZ, манганит LSM, никелевый кермет Ni + YSZ.

Безусловно, энергетика является одним из приоритетных направлений развития общества, развития Государства [1]. При этом развитие цивилизации неразрывно связано с увеличением электропотребления обществом в целом и каждым человеком в отдельности. В настоящее время достаточно хорошо развита и продолжает высокими темпами развиваться индивидуальная мобильная энергетика: сотовые телефоны, ноутбуки, фото и телекамеры, автомобили. Эта энергетика позволяет преобразовывать наиболее разумно и экономно химическую энергию топлива в соответствии с личным графиком потребления электроэнергии. Её развитие обусловлено тем, что созданная в прошлом веке стационарная централизованная энергетика не обладает достаточной гибкостью, чтобы экономно обеспечивать индивидуальные запросы потребителей.

Структура же современного общества такова, что потребители электрической энергии могут образовывать сообщества в 5–1000 человек, которые имеют общие согласованные режимы потребления электрической энергии: это коттеджи, таунхаусы, жилые дома, фабрики, заводы и т. д. Поэтому, безусловно, между традиционной стационарной энергетикой и индивидуальной должна быть сформирована распределенная энергетика, задачей которой являются удовлетворение все возрастающей энергообеспеченности общества с одновременным энерго и ресурсосбе-

режением с улучшением экологической ситуации в технологии получения электроэнергии.

Индивидуальная мобильная энергетика основана в своем большинстве на традиционных первичных и вторичных химических источниках тока (ХИТ) [2]. Интересно, что сейчас потребляемая мощность от ХИТ (батареек и аккумуляторов) уже превосходит электрическую мощность, вырабатываемую всеми стационарными электростанциями. На рис. 1 представлена классификация ХИТ.

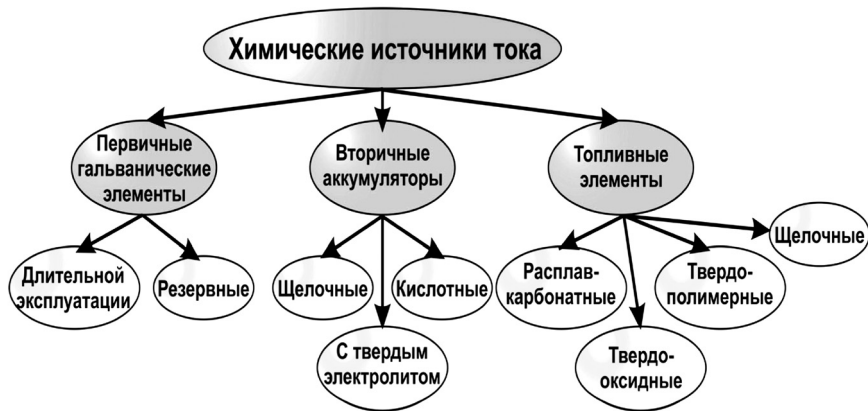


Рис. 1. Классификация химических источников тока

Развитие и совершенствование индивидуальной энергетики с энергосистемами повышенной мощности и энергонапряженности можно наблюдать по изменениям энергообеспечения городского автомобиля. В настоящее время до 80 % загрязнения атмосферы больших городов обусловлено использованием транспорта с двигателями внутреннего сгорания на бензине.

В последнее время к традиционным гальваническим элементам и аккумуляторам присоединяются химические источники тока — топливные элементы, не имеющие такой характеристики, как электрическая емкость (А/час), циклов заряд/разряд как аккумуляторы и независящие, как последние от наличия централизованной сети для подзарядки. Наиболее целесообразно для длительно работающих источников тока не запасать химическую энергию топлива в активных электродных веществах устройства, а запасать непосредственно энергоноситель в виде исходного топлива. А затем химическую энергию запасенного топлива прямым способом преобразовывать в электрическую энергию в топливных элементах. При этом наиболее выгодно преобразование вести в твердооксидных топливных элементах (ТОТЭ).

Таким образом, для автономных, мобильных энергосистем с длительным сроком службы не подходят ни первичные, ни вторичные химические источники тока. Для таких энергосистем целесообразно использовать то-

пливные элементы, к которым не применимы характеристики электрическая емкость и количество циклов заряд-разряд. Топливные элементы можно делить по рабочим температурам: низкотемпературные, среднетемпературные и высокотемпературные, по используемому электролиту: например, щелочные топливные элементы (ЩТЭ), твердополимерные топливные элементы (ТПТЭ), твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ). Наиболее часто используется последняя терминология.

Как правило, первые ограниченные по количеству и сроку службы использования энергосистем начинается в спецтехнике, когда важны функциональные основные характеристики, и стоимость не является основным критерием. Если рассмотреть применение в космосе, то мы увидим, что первыми полетели энергосистемы на ЩТЭ в США — это проекты Space Shuttle и полет человека на Луну, в СССР это проекты полета человека на Луну и многоразового ракетно-космического комплекса «Энергия-Буран». Затем в космической энергетике США были приняты за основу твердополимерные топливные элементы (ТПТЭ). При этом объем финансирования разработок ЩТЭ резко сократился, а финансирование ТПТЭ особенно в последние 10–20 лет несоизмеримо возрос. Многие этот переход объясняли неразрешимыми проблемами удаления воды из электролита ЩТЭ образующейся в процессе работы при генерировании тока.

Новый этап в развитии ТПТЭ в США связан с созданием фирмой DuPont de Nemours ионообменной мембраны Nafion [3], остающейся до сих пор лучшим твердополимерным электролитом. Выпускаемая в России аналогичная мембрана МФ-4СК по своим свойствам недостаточно воспроизводима, но отдельные образцы приближаются к характеристикам Nafion [4]. В 2005 году разработчики NASA опубликовали концепцию применения ТОТЭ на космических объектах [5]. Были использованы традиционные SOFC материалы (рис. 3): электролит YSZ — 20–40 мкм толщиной с двумя несущими градиентными по пористости электродами толщиной около 300 мкм каждый и тонким около 50 мкм керамическим токопроводом на основе хромита.

В конструкции элемента отсутствуют традиционно используемые приэлектродные газовые каналы с топливной и воздушной сторон. Подача топлива и окислителя осуществляется под давлением вдоль пористых электродов. Чтобы элементы в батарее под действием избыточного внутреннего давления не меняли своей геометрии, осуществляли их механическое сдавливание. Такую конструкцию элементов с несущими обоими электродами (рис. 2), правильнее называть элементы с несущими анодным и катодным токовыми коллекторами, которые одновременно играют и роль газовых коллекторов, поскольку функцию электродов играет приэлектролитный слой толщиной не более 20 мкм. Время разогрева такой батареи до рабочей температуры составляло 15 минут. При 900°C в процессе испытаний была получена удельная мощность более 300 мА/см². Благодаря такому новому техническому решению конструкции батареи ТОТЭ для космического применения удалось улучшить удельные характери-

ки до 1кВт/кг, тогда как традиционные конструкции для стационарного наземного использования едва достигают 0,1–0,2 кВт/кг.

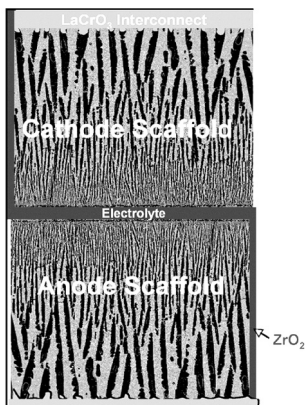


Рис. 2. Элемент с двумя несущими электродами с тонким керамическим токопроводом, но без формирования приэлектродных газопроводов.
(1кВт/кг проект NASA)

Развитие твердооксидных топливных элементов позволяет им претендовать, кроме стационарного использования, так же на мобильное и на портативное применение.

Внимательно сопоставив характеристики разных типов ТЭ, можно заметить, что, казалось бы, положительные характеристики ЩТЭ и ТПТЭ — низкие рабочие температуры (малое время старта) и высокие удельные мощности с одновременным достаточно узким диапазоном рабочих температур и точным заданием максимальной температуры, связанным с переходом воды из жидкого состояния в газообразное, переходят в отрицательные. В случае неравномерного распределения тока (имея проблемы утилизации тепла из-за относительно низких температур) происходит местный перегрев мембраны, её осушение, что приводит к разгерметизации полостей, смешиванию топлива и окислителя в стехиометрической пропорции и при инициации к взрыву.

Высокие плотности тока (короткое замыкание) приводят к термическому разрушению и к усилению взрыва благодаря запасу реагентов. Такие вещи принципиально не возможны для высокотемпературных ТОТЭ. При этом отрицательные характеристики ТОТЭ стационарного применения, такие как время стартового разогрева, составляющее более 3 часов и соответственно термоциклирование, оказывается могут быть существенно улучшены при конструировании мобильных энергосистем на ТОТЭ.

Твердооксидные топливные элементы

Твердооксидные топливные элементы, по международной терминологии SOFC (Solid Oxide Fuel Cells) эффективно работают при высоких рабочих температурах — 700–950 °С. Поэтому скорость протекания электродных

реакций достаточно высока и не требуется использование дорогостоящих катализаторов. Одним из преимуществ ТОТЭ является их не высокая требовательность к чистоте топлива. В качестве топлива, кроме водорода, могут быть использованы любые углеводороды, преобразованные в синтез-газ (H_2-CO).

Основным компонентом ТОТЭ является твердый электролит, который проводит ток благодаря переносу ионов кислорода. Чаще всего используют в качестве твердого электролита керамику на основе ZrO_2 . С противоположных сторон электролита расположены электроды. На одном из электродов (катоде) кислород воздуха ионизируется, проходит в виде иона O^{2-} через кристаллическую решетку электролита, а затем на другом электроде (аноде) электрохимически окисляет топливо (рис. 3).

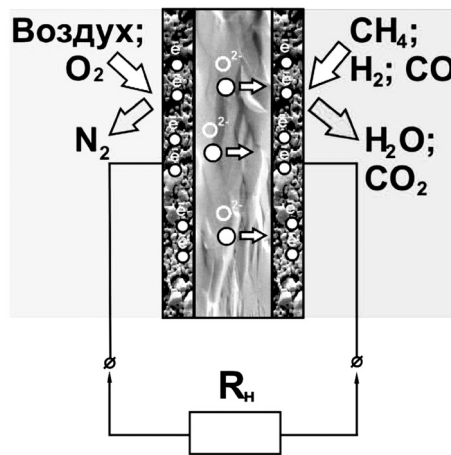


Рис. 3. Принцип работы метан (H_2-CO) — воздушного ТОТЭ

Чаще всего в ТОТЭ используются аноды на основе никелевого гермета и окисные катоды на основе, например, манганита лантана, стронция. Все используемые в ТОТЭ элементы достаточно распространены в земной коре. Сами материалы при относительно низких рабочих температурах 600–900 °С в рабочих условиях термодинамически устойчивы, т. е. вечны. Таким образом, срок службы ТОТЭ обусловлен не используемыми материалами, а конкретными конструкциями и используемыми технологиями.

Ресурсные испытания единичных элементов, проводимые за рубежом, превысили уже 80000 тысяч часов. Ресурсные испытания батарей элементов (модулей, стеков), проводимые за рубежом, превысили 40000 тысяч часов и продолжаются.

Твердое состояние всех компонентов ТОТЭ позволяет иметь бесконечное многообразие форм и размеров элементов [6]; каждому техническому применению ТОТЭ можно, в зависимости от требований Заказчика и расставленных приоритетов, найти оптимальное техническое решение. Относительно низкие рабочие температуры исключают межслойную диффузию.

Интерфейсные слои между функциональными слоями компонентов ТОТЭ исключают твердофазное взаимодействие. Относительно простые конструкции элемента: трубка, пластинка и доработанные промышленные технологии, такие как Tape Casting, плазменное напыление, трафаретная печать, совместное спекание в туннельных печах, позволили ведущим разработчикам США уже в 2006 году снизить себестоимость установленной мощности до 700\$US, а к 2010–12 году прогнозируется дальнейшее их снижение до 400\$US [7].

ТОТЭ имеют высокий КПД прямого преобразования химической энергии топлива в электричество. Их КПД достигает 70 %, а с учетом использования высокопотенциальной тепловой энергии — 90 %. Классическим, перспективным экологически чистым топливом для топливных элементов является водород. Транспорт топлива по трубопроводу на те же расстояния требует существенно меньших энергозатрат, чем при передаче электроэнергии по проводам, а потери возникают только при физическом нарушении целостности трубопровода. В рамках распределенной энергетики возможен следующий сценарий использования централизованной энергосистемы. Существующие электростанции (на первом этапе) будут переходить от выработки электроэнергии к производству энергоносителя — водорода. В дальнейшем этот энергоноситель по трубопроводу поступает к потребителю, у которого происходит прямое преобразование его химической энергии в электричество. Такое электрохимическое, «низкотемпературное» сжигание топлива обеспечивает высокую экологичность процесса.

Это реально чистая энергосберегающая технология, требующая для производства такого же количества электричества в два три раза меньшего количества топлива. На первом этапе перехода к распределенной энергетике будет использоваться природный газ, продукты газификации угля. На втором этапе в качестве топлива логично использовать водород и переработанные отходы деятельности человека, промышленные и сельскохозяйственные отходы. А затем тепловые электростанции, выработав свой ресурс, по-видимому, будут закрыты для уменьшения загрязнений атмосферы.

Все это обеспечивает заманчивую перспективу использования ТОТЭ для обеспечения все возрастающей потребности человечества в электроэнергии и приведет в ближайшие 10–20 лет к увеличению спроса на SOFC технологию, по отношению к другим технологиям производства электроэнергии. В первую очередь это существенно коснется Северной Америки, Европы и Японии [8–10]. Эта технология сохраняет топливные ресурсы страны. Таким образом, планируемая у нас в РФ разработка и создание промышленного производства энергосистем на основе твердооксидных топливных элементов становится первоочередной задачей распределенной и мобильной энергетики, энергосбережения, когенерации, экономии топливных ресурсов нашей страны.

Разработку ТОТЭ в настоящее время нельзя представить без использования наноконструкций и нанотехнологий. В Институте электрофизики Уральского отделения Российской Академии Наук (Уро РАН) были разработаны технологии получения уникальных слабо агрегированных нано-

порошков твердого электролита из оксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия (YSZ), используя лазерную абляцию, и оксидов никеля и меди для анодов и катодов, используя метод электровзрыва проволоки. Совершенно естественно, используя компоненты ТОТЭ в наноразмерном состоянии, мы не только понижаем технологические энергозатраты, снижая температуру синтеза, припекания, исключая технологию помола порошков, но и улучшаем основные потребительские свойства ТОТЭ.

Разработка энергонапряженных энергосистем на ТОТЭ открывает новые сферы их применения. Заявлено о достижении удельной мощности 15 кВт/л. Проведенные испытания подтверждают целесообразность использования таких энергосистем в диапазоне мощностей от единиц ватт до десятков мегаватт стационарного и мобильного применения. Энергосистемы на ТОТЭ хорошо вписываются для транспортного применения: воздушного, наземного, водного, подводного. Фирма Боинг разрабатывает вспомогательную энергосистему на ТОТЭ для «Боинг 7Е7», которая позволит экономить 70 % керосина в наземном состоянии и 40 % во время полета, что естественно приведет как к снижению шумности, так и к энергосбережению, и к улучшению экологии.

В Институте электрофизики УрО РАН разрабатываются необходимые технологии для реализации энергонапряженных энергосистем с ТОТЭ «микротрубчатой» и «микропланарной» конструкции с использованием наноматериалов всех компонентов и нанотехнологий.

Литература

1. Путин В. В. Приоритетные направления развития науки, технологий и техники Российской Федерации // Указ Президента Российской Федерации от 21 мая 2006.
2. Львов А. Л. Химические источники тока // Соросовский образовательный журнал (биология, химия, наука о земле, физика, математика). — М.: ISSER, 1998. — № 4. — С.45–49.
3. <http://www.adaptivematerials.com/internal.php?sid=2&pid=4&prid=1>
4. Коровин Н. В., Кулешов Н. В. Твердополимерные электролиты для топливных элементов // Ж. Электрохим. энерг. — 2003. — Т. 3, № 1. — С. 3–6.
5. Farmer S. C. // SOFC for Aerospace Applications at NASA (GRC)/NASA Glenn Research Center, Cleveland, OH/ Fuel Cell Seminar, Palm Springs, California. — November 2005. — С. 14–18.
6. Лялин Д. А., Груздев А. И., Липилин А. С. Развитие кислородных насосов на твердых оксидных электролитах // Межд. науч. журнал «Альтернативная энергетика и экология». — 2008. — Т. 66, № 10. — С.51–57.
7. Modern Status and Future of SOFC, Lipilin A.S., Ceramic Materials Research Trends Editors: Paul B. Lin Chapter 5, Nova Publisher, 2007, P. 139–158
8. https://www.novapublishers.com/catalog/product_info.php?products_id=5778
9. <http://americanceramicsociety.org/ceramictechweekly/#1>
10. <http://www.strategyr.com/pressMCP-1819.asp>

А. С. Ліпін, А. В. Ніконов, А. В. Спирин

Інститут електрофізики Уро РАН, г. Єкатеринбург, Росія,
e-mail: lipilin@iep.uran.ru

ПЕРСПЕКТИВИ РОЗВИТКУ ЕНЕРГОНАПРУЖЕНИХ СИСТЕМ НА ТВЕРДООКСИДНИХ ПАЛИВНИХ ЕЛЕМЕНТАХ (КОНЦЕПЦІЯ РОЗВИТКУ ТОПЕ — SOFC)

Резюме

Пряме перетворення хімічної енергії палива в електричну енергію із використанням твердооксидних паливних елементів (ТОПЕ — SOFC) є перспективною технологією високоефективної, екологічно чистої енергетики. Окремі паливні елементи є багатошаровою гетероструктурою на основі йонпровідного твердого електроліту, що складається з матеріалів із різними властивостями і типом провідності. Якщо матеріал електроліту повинен володіти високою чисто іонною провідністю і бути газонепроникливим, то матеріали електродів повинні мати високі електронну та іонну провідність, каталітичну активність і володіти достатньою поруватістю для доставки та відводу реагентів на трьохфазну межу, де йдуть основні реакції, щоб не створювати дифузійних труднощів і не обмежувати протікання струму.

Ключові слова: ТОПЕ — SOFC; ТОПЕ з несущим електролітом, ТОПЕ с несущим електродом, твердий електроліт на основі диоксиду цирконію YSZ, ScSZ, манганіт LSM, нікелевий кермет Ni + YSZ.

A. S. Lipilin, A. V. Nikonov, A. V. Spirin

Institute electrophysics Urd RAN, Ekaterinburg, Russia,
e-mail: lipilin@iep.uran.ru

PROSPECTS OF DEVELOPMENT ENERGO STRAIN OF POWER SUPPLY SYSTEMS ON SOLID OXID FUEL CELLS (THE CONCEPT OF DEVELOPMENT SOFS)

Summary

Direct transformation of chemical energy of fuel to energy with use Solid Oxide Fuel Cells (SOFC) is perspective technology of highly effective, non-polluting power. Individual fuel cells are multilayered heterostructure on a basis ionic conductivity the solid electrolyte, consisting of materials with various properties and type of conductivity. It the material of electrolyte should possess high only ionic conductivity and to be gastight materials of electrodes should have high electronic and ionic conductivity, catalytic activity and possess sufficient porosity for delivery and to tap of reagents on three-phase, where are basic reactions to not create diffuses difficulties and to not limit course of a current.

Key words: SOFC, SOFC with the carrying electrolyte, SOFC with the carrying electrode, firm electrolyte on a basis ZrO_2 — YSZ, ScSZ, manganit LSM, nickel kermet — Ni + YSZ.

УДК 549+556.5+614.7(477.63)

Г. Н. Шихалеева, А. А. Эннан, С. К. Бабинец, О. Д. ЧурсинаФизико-химический институт защиты окружающей среды и человека
МОН и НАН Украины,
ул. Преображенская, 3, Одесса, 65082, Украина**МИГРАЦИЯ И АККУМУЛЯЦИЯ СВИНЦА В ВОДНОЙ ЭКОСИСТЕМЕ
КУЯЛЬНИЦКОГО ЛИМАНА**

В работе обобщены материалы по содержанию свинца в основных компонентах водной экосистемы Куяльницкого лимана (вода, донные отложения, водоросли-макрофиты) за 2000–2008 гг., отражена динамика пространственных и сезонных колебаний свинца в исследуемых компонентах водной экосистемы. Рассчитаны коэффициенты донной аккумуляции и биологического накопления, учитывающие способность свинца накапливаться в донных отложениях, водорослях — макрофитах.

Ключевые слова: лиман, свинец, миграция, аккумуляция, взвешенные частицы, донные отложения, водоросли-макрофиты.

В условиях наблюдающегося сегодня увеличения антропогенного воздействия на природную среду, особенно актуальна проблема металлического загрязнения водных экосистем. Учитывая, что Куяльницкий лиман (КЛ) относится к водоемам рекреационного назначения, обладающим лечебными свойствами, качество воды является важнейшим показателем, определяющим возможность использования его в целях рекреации.

В настоящее время происходит катастрофическое обмеление лимана, увеличение солености рапы, что влечет за собой усложнение технологии добычи лечебной грязи и общее ухудшение экологической обстановки, как в результате загрязнения прибрежной зоны лимана, сброса промышленных, бытовых сточных и ливневых вод с территории водосбора, так и осаждения загрязняющих веществ из атмосферы [1–3]. Вследствие чего, в акваторию лимана продолжают поступать значительные количества тяжелых металлов, среди которых наибольшей токсичностью обладает свинец. Содержание свинца в воздушном аэрозоле района исследований изменялось в интервале 0,008–0,18 мкг/м³ (ПДК_{м.р.} = 0,3 мкг/м³), в атмосферных осадках от 2,13 до 8,72 мкг/дм³ [3].

Исходя из вышеизложенного, нами была сделана попытка оценить миграцию и накопление свинца в абиотических (вода, донные отложения) и биотических (доминантных для КЛ водорослях — макрофитах) компонентах водной экосистемы КЛ.

Работа выполнялась в рамках проводимого ФХИЗОСич широкомасштабного комплексного систематического мониторинга экологического состояния акватории и прибрежной территории КЛ.

Материалы и методики исследования

Материалом исследований были вода, почва и доминантные виды водорослей-макрофитов. Пробы отбирались по постоянной сетке станций наблюдений (рис.1), расположенных вдоль прибрежной акватории лимана на расстоянии примерно до 100 м от уреза воды, а также методом маршрутных выборочных отборов в различные сезоны 2000–2008 гг.

Пробы воды отбирали, в основном, в поверхностном горизонте с помощью пластиковых емкостей, поверхностных слоев (0–20 см) донных отложений (ДО) — с помощью ковша, по вертикальному профилю (0–90 см) — с помощью грунтовой трубки типа ГОИН. Анализ глубинных проб проводили послойно с шагом 10–15 см.

Параллельно с отбором проб воды и ДО осуществляли отбор проб водорослей. Обработку собранных материалов проводили в лабораторных условиях по общепринятым методикам [4].

Определение свинца в пробах природных компонентов осуществляли методом атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией проб на спектрофотометре «Сатурн — 3-П» с графитовой приставкой «Графит-2» [5]. Контроль точности определения свинца в исследуемых объектах проводили методом стандартных добавок.

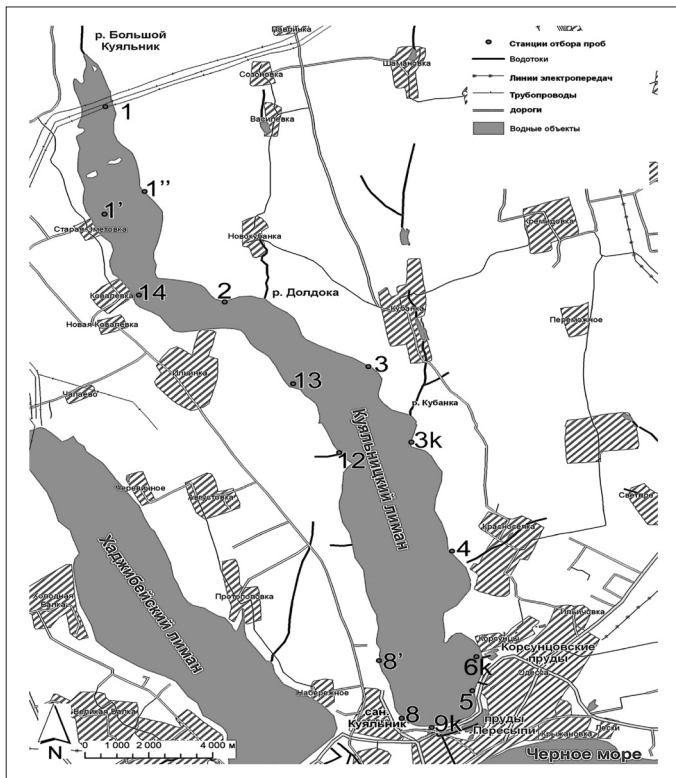


Рис. 1. Карта-схема расположения постоянных станций отбора проб

Количественные характеристики подвижности свинца в ДО получали методом «последовательного фракционирования» образцов [6]:

- обменная форма извлекалась вытяжкой 1 молярного раствора уксуснокислого аммония;
- подвижная форма определялась в вытяжке из ацетатно-аммонийного буферного раствора с рН = 4,8;
- органическая форма выделялась из раствора 30 % перекиси водорода;
- кислоторастворимая форма извлекалась раствором 1 молярной азотной кислоты;
- остаточная форма извлекалась с помощью 1 молярного раствора азотной кислоты с повторной экстракцией при нагревании и содержала наиболее трудно выщелачиваемые соединения металлов, обычно входящие в кристаллическую структуру минералов, а также внутриаморфные структуры, связанные с устойчивым органическим веществом.

Анализ проб проводился на базе испытательной лаборатории «Мониторинг» ФХИЗОСич (Свид-во об аттестации № РО-504/2007 от 13.04.2007 г.).

Параллельно с отбором проб на станциях наблюдений фиксировали температуру воды, измеряли рН водной среды и соленость воды.

Степень накопления свинца в пробах ДО оценивали с помощью коэффициента донной аккумуляции (КДА), определяемого как отношение концентрации свинца в донных отложениях к его концентрации в воде, в биопробах — с помощью коэффициента биологического накопления (Кн) [7], рассчитываемого относительно микроэлементного состава воды в пересчете на сухое вещество.

Для картографической визуализации данных применялась система ARC View GIS.

Результаты и их обсуждение

Валовое содержание свинца в акватории КЛ, сезонные колебания и годовая динамика изменений его содержания зависят от большого числа взаимосвязанных факторов, основными из которых являются минеральный состав, активная реакция среды, температура, тип и структура грунта, содержание органического вещества, биомасса макрофитов и др. Повышенная минерализация лиманной воды, сложный минеральный и органический состав воды, взвесей и коллоидных частиц отражаются на формах нахождения металлов, их миграции, процессах комплексообразования и адсорбции.

Соленость воды КЛ в период 2000–2008 гг. колебалась в пределах 63–347 ‰. Максимумы солености были зафиксированы: в 2001 г. — 336 ‰, 2007 г. и 2008 г. — 347 ‰ (северная часть) и 340 ‰ (центральная часть), соответственно [8, 9]. Объем водной массы лимана изменялся в пределах 19,0–22,0 (2001 г., 2008 г.) — 63,5 (2003 г.) млн. м³, площадь зеркала воды — 26,7–58,3 км². Положительное воздействие на гидрологический режим КЛ, которое прослеживалось на протяжении только 5 лет, оказал весенний паводок 2003 г.: уровень воды повысился на 1,2 м, а соленость понизилась до отметок <100 ‰. С 2007 г. наблюдается стойкая тенденция к увеличению минерализации воды. Приходная часть водного баланса в течение последнего десятилетия

была ниже расходной, которая определяется, в основном, объемами испарения. Все водотоки и водоемы в бассейне КЛ испытывают колоссальный антропогенный пресс. Интенсивное хозяйственное освоение земель в бассейнах рек Кубанка, Долдока привело к тому, что объемы стока по их руслам превратились в исчезающе малые величины. Русло самой значительной реки бассейна лимана — Большой Куяльник в 1980-х годах было перекрыто трассой газопровода, в результате чего образовалась заболоченная пойма на участке около 5 км² южнее с. Севериновка. В 2007 г. для транспортировки строительного песка из карьера через северную часть долины лимана была проложена автодорога, которая окончательно отрезала поверхностный сток реки от лимана. Ситуация усугубилась отсутствием снежного покрова и повышением летних температур, что привело к осушению больших площадей лимана и загрязнению водной экосистемы.

Динамика изменения содержания свинца в поверхностном слое воды по акватории КЛ и в поверхностном слое ДО в 2000–2008 гг. представлена на рис. 2–3.

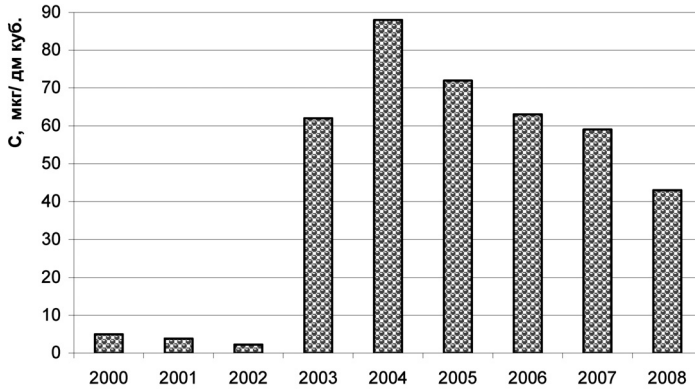


Рис. 2. Динамика изменений содержания Pb в КЛ в 2000–2008 гг. (по среднегодовым значениям)

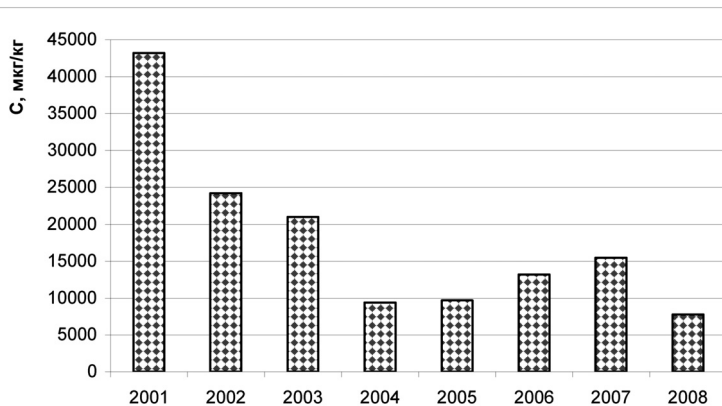


Рис. 3. Динамика изменений содержания Pb в ДО КЛ в 2001–2008 гг. (по среднегодовым значениям)

Как видно из данных рис. 2, концентрация свинца в воде КЛ на протяжении 2000–2008 гг. варьировала от 2,2 до 87 мкг/дм³. Повышенные значения его концентраций совпадают с увеличением водности КЛ и определяются поступлением загрязняющих веществ с талой водой за счет смыва с территории водосбора и оголенных в период засухи (1999–2001 гг.) участков дна лимана. Последнее особенно характерно для северной оконечности лимана.

Поднятие уровня воды в КЛ привело к изменению площади лимана и увеличению объема вод более чем в 3 раза, что и повлекло миграцию свинца из иловых вод в придонные слои, соответственно произошло обеднение ДО за счет наиболее подвижных форм. Кроме того, наличие гумусовых веществ, которыми богаты сульфидно-иловые отложения КЛ, согласно [10] может также способствовать возрастанию поступления свинца из ДО за счет образования комплексных соединений.

Техногенная миграция свинца осуществляется преимущественно в ионной форме, его комплексообразующая способность во многом зависит от содержания взвешенных частиц в лиманной воде. Как известно, соединения свинца, мигрирующие в составе взвешенных частиц, обладают адсорбционным сродством по отношению к природным сорбентам, аморфным гидроксидам железа и алюминия [10, 11]. Наиболее характерной гидроксоформой для свинца является $[\text{Pb}(\text{OH})]^+$, поэтому он способен образовывать комплексные соединения с большинством серо-, фосфор-, кислород- и азотсодержащих лигандов, а также с гумусовыми веществами, которые в слабо щелочной среде, характерной для лимана, несут отрицательный заряд вследствие полной диссоциации карбоксильных функциональных групп и частичной диссоциации фенольных групп с выделением H^+ -ионов [11]. Отрицательно заряженные частицы гумусового характера адсорбируются на гидроксокомплексах железа типа $[\text{Fe}(\text{OH})_2]^+$, $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$, $[\text{Fe}_2(\text{OH})_2]^{4+}$, $[\text{Fe}_2\text{OH}]^{5+}$, образуя преимущественно отрицательно заряженные коллоидные частицы, на которых в дальнейшем способны адсорбироваться ионы или гидроксоформы свинца.

Количество взвешенных частиц в КЛ определяется объемами поступления вод водотоков, реки Большой Куяльник, талых и ливневых стоков с территории водосборного бассейна лимана. Так, в 2006 г. содержание взвешенных частиц по акватории лимана колебалось в интервале от 2,9 до 4,5 г/кг, к 2008 г. в результате уменьшения объемов стоков их количество снизилось и не превышало 1,3 г/кг. Содержание свинца в нерастворенной форме колебалось в интервале 14,5–26,4 мкг/дм³, что составляло 33–35 % от его общего содержания в воде. Причем содержание свинца во взвеси увеличивается с севера на юг, что совпадает с увеличением техногенной нагрузки в этом направлении, вследствие интенсивного движения автотранспорта по окружной дороге, а также преимущественного поступления водотоков в центральную и южную часть лимана. В результате седиментации взвешенные частицы оседают на дно, способствуя детоксикации воды, но загрязняя при этом донные отложения. Согласно данным рис.2, в последние 2–3 года наблюдается тенденция к снижению концентрации свинца в акватории лимана: в 2006 г. среднегодовая концентрация свинца в КЛ составила 63 мкг/дм³, т. е. 2,1 ПДК (ПДК=30 мкг/дм³), в 2008 г. — 47 мкг/дм³, т. е. 1,56 ПДК. Сезонные колебания незначительны, а

максимальные концентрации наблюдаются летом, что связано с увеличением десорбции соединений свинца из донных отложений с ростом температуры и концентрированием солей в лимане в летний период за счет испарения воды.

В донные отложения тяжелые металлы поступают, в основном, в результате седиментации взвешенных частиц, а также процессов диффузии и адсорбции в придонном слое. Концентрация свинца в донных отложениях акватории лимана подвержена сезонным колебаниям. В 2006 г. средняя концентрация свинца весной составляла 7 мг/кг, летом — 13,3 мг/кг, осенью — 11,8 мг/кг, т. е. максимальные значения наблюдались летом, что согласуется с данными результатов анализов лиманной воды. В 2007 г. концентрация свинца возросла: она изменялась в диапазоне от 4 до 43 мг/кг; превышение ПДК наблюдалось в 14% отобранных проб. Среднегодовая концентрация свинца составила 15,5 мг/кг, что соответствует 0,5 ПДК (ПДК=30 мг/кг).

Коэффициент аномальности свинца (K_a), представляющий отношение содержания свинца в загрязненных грунтах к его фоновому ($C_{\phi} = 16$ мг/кг) [12], составил = 1,15. В пробах с повышенной концентрацией свинца K_a достигал 2,7, что свидетельствует о техногенном накоплении свинца в поверхностном слое донных отложений.

Значения КДА свинца, рассчитанные по данным за 2006–2008 гг., представлены в табл. 1.

Как видно из приведенных в табл.1 и на рис. 2, 3 данных, уровень накопления свинца в ДО в сотни раз превышает его содержание в воде. Таким образом, ДО, являясь накопителем металла, могут выступать в качестве источника вторичного загрязнения водной экосистемы. Десорбция металла может происходить при изменении кислотности среды, электро-восстановительного потенциала, увеличении содержания органических веществ, минерализации воды.

Таблица 1

Расчетные данные КДА свинца за период с 2006 г. по 2008 г.

Природные компоненты	Период исследований		
	2006 г.	2007г.	2008г.
Вода, мг/дм ³	0,063	0,050	0,044
Донные отложения, мг/кг	13,9	18,5	7,15
КДА	220,6	377,5	162,5

Наблюдения за накоплением свинца в доминантных [13] для КЛ водорослях-макрофитах (0,133–5,706 мг/кг), отобранных в весенне-летний периоды 2005–2006 гг. в разных частях лимана, и в соответствующих им пробах воды (0,0346–0,0996 мг/ дм³) показали, что водоросли также аккумулируют свинец, способствуя процессам очищения водоема. Расчетные значения коэффициентов бионакопления водорослями-макрофитами колеблются в интервале от 0,4 до 6,0. Полученные данные свидетельствуют о том, что для свинца более выражена донная аккумуляция.

Степень накопления свинца в значительной степени определяется структурой и гранулометрическим составом ДО. Иловые донные отложения,

являясь гетерогенной физико-химической системой, состоят из жидкой и твердой фаз, находящихся между собой в равновесии. Твердая фаза состоит из грубодисперсной части (остова грязи) и тонкодисперсной части (коллоидного комплекса) [11]. Коллоидный комплекс составляют глинистые (силикатные) частицы диаметром менее 0,001 мм, органические вещества (преимущественно углеводы и азотсодержащие соединения), неорганическое железо и алюмосиликатные соединения (сульфат железа, гидроксиды алюминия, железа и марганца, гидросульфид железа, кремниевая кислота и др.). Именно сернистые соединения железа придают илам КЛ характерный черный (темно-серый) цвет. Под влиянием растворенного кислорода, сероводорода и углекислого газа, количества и качества органического вещества, дисперсности осадков и некоторых других факторов равновесие в таких системах может смещаться в ту или иную сторону, обеспечивая тем самым окислительные, либо восстановительные свойства среды. При анализе полученных результатов прослеживается различие в содержании анионов и катионов в грубых (песчаных) и тонких (суглинистых и глинистых) донных отложениях. Структура ДО лимана неоднородна, что существенно сказывается на способности накопления металлов. Донные отложения в северной части лимана представлены черными сульфидными илами, в центральной части — темно-серыми илами или илистыми песками с включением ракушняка, в южной оконечности лимана, в основном, — глинистыми светло-серыми илами и мелкозернистыми песками с галькой.

Влажность донных отложений меняется в широком диапазоне (от 17 % до 47 %). Водные вытяжки ДО имеют слабощелочную реакцию среды (7,08–7,96). Содержание органического вещества в опесчаненных илах южной части не превышает 4%. В глинистых илах центральной и северной части содержание органического вещества достигает 25 %.

Для изучения влияния гранулометрического состава на распределение свинца исследовались две фракции: 0,1–0,25 мм и 0,25–1,0 мм. Анализ полученных данных показал, что содержание свинца несколько выше во фракции более 0,25 мм. Последнее обусловлено тем, что свинец образует с соединениями железа, в основном, объемные почвенные конкреции.

Вызывает интерес распределение свинца в вертикальном профиле донных отложений. Перераспределение металлов по почвенному профилю обусловлено различиями в типе грунта и его дисперсности, а также связано с почвообразующими процессами: закрепления и миграции их соединений с гумусом и гидратами полуторных оксидов.

В донных отложениях северной части лимана, которые представлены преимущественно илами с высоким содержанием органических веществ (до 20 %), до глубины 55 см колебание концентраций свинца незначительно, т. е. в результате процессов почвообразования перераспределение его соединений по профилю не происходит (табл. 2, ст. № 1¹). В песчаной фракции (табл. 2, ст. № 5) с возрастанием глубины профиля повышается концентрация свинца, при этом коэффициент аномальности свинца увеличивается от 1 до 2.

Изучение распределения металлов по глубинным горизонтам донных отложений (до 115 см) показало, что с глубиной они имеют тенденцию к уменьшению концентрации, за исключением железа и свинца.

Таблица 2

Распределение свинца по вертикальному профилю ДО

Дата и место отбора образцов ДО	Концентрация свинца по вертикальному профилю (0–90 см), мг/кг			
	0–20	20–45	45–55	70–90
лето 2002 г. Ст. 5, южная часть КЛ, тип грунта — илистый песок	16,7	29,5	29,8	31,0
лето 2003 г. Ст.1 ¹ , северная часть КЛ, тип грунта — ил	20,22	19,96	19,89	—

Свинец характеризуется наиболее тесной связью с концентрированием железа в донных отложениях и ход кривых их распределения по глубинным горизонтам практически совмещается, что может служить подтверждением сделанного ранее вывода об образовании почвенных конкреций между железом и свинцом.

Для оценки санитарно-гигиенического состояния ДО особый интерес представляют подвижные формы металлов (ионы металлов, лабильные органические и неорганические комплексы), поскольку они наиболее доступны и усваиваемы для гидробионтов. Кроме того, именно подвижные формы металлов способны переходить в воду (вторичное загрязнение) и вовлекаться в биологический круговорот, становясь биологически доступными для живых организмов [14]. Распределение свинца во взвеси и различных фракциях ДО, отобранных в южной акватории КЛ (рис. 1, ст. № 8, тип ДО — илистый песок, дата отбора проб воды и ДО — 22.08.07 г.) представлены на рис. 4.

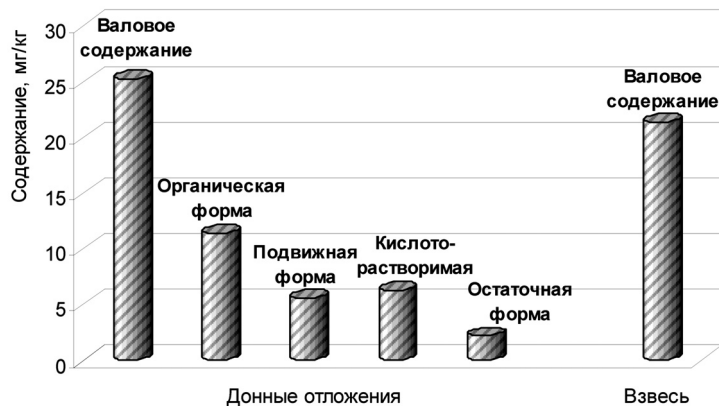


Рис. 4. Распределение Pb во взвешенных частицах по акватории КЛ и фракциях ДО

Как видно из рис. 4, валовое содержание свинца в поверхностном слое донных отложений сопоставимо с его содержанием во взвеси, что подтверждает факт адсорбции металлов на взвешенных частицах и дальнейшую седиментацию в донные отложения. Концентрация «подвижных» форм свинца

составляет порядка 22 % от его валового содержания; органических форм — около 45 %. Данные свидетельствуют о том, что для свинца характерно повышенное накопление во фракции, связанной с органическим материалом и во фракции металлов, входящих в кристаллическую структуру минералов и связанных с устойчивым органическим веществом.

Проведенные исследования позволяют нам дать представление о современном уровне загрязнения водной экосистемы КЛ свинцом. На сегодняшний день отмечается четкая картина загрязнения Куяльницкой воды свинцом до 1,5 ПДК, что приводит к накоплению его в депонирующих средах — ДО и водорослях — макрофитах. По уровню накопления свинца ведущую роль играют донные отложения лимана, миграционная способность которых зависит от физико-химических показателей илов (рН, электро-восстановительного потенциала, содержания органического вещества, карбонатов кальция, влажности и др.), структуры и гранулометрического состава. ДО лимана практически повсеместно имеют нейтральную или слабощелочную среду (7,3–7,9), вследствие чего миграционная активность свинца в них незначительна. В результате протекания химических реакций с образованием труднорастворимых сульфатов, фосфатов, карбонатов, гидроксидов, комплексов с органическими и минеральными коллоидами свинец переходит в малоподвижное состояние и естественно снижается его токсичность для гидробионтов.

Учитывая рекреационное использование природных ресурсов КЛ, необходимость в детальном изучении биогенной миграции тяжелых металлов в компонентах водной экосистемы лимана является необходимой составляющей для разработки мер по уменьшению техногенной нагрузки и восстановлению природной среды.

Литература

1. Эннан А. А., Шихалева Г. Н., Бабинец С. К., Кирюшкина А. Н. Экологическое состояние природной среды лиманно-морского курортного комплекса «Куяльник-Лузановка» и водной экосистемы Куяльницкого лимана // *Материалы науч.-практ. конф. «Мониторинг окружающей среды»*. — Крым, 2006. — С.35–38.
2. Эннан А. А., Шихалева Г. Н., Бабинец С. К., Чурсина О. Д. Экологическое состояние Куяльницкого лимана // *Материалы Всеукр. науч.-практ. конф.* — Одеса, 2009. — С. 216–221.
3. *К вопросу о миграции и аккумуляции тяжелых металлов в системе «почва — растения»* / Шихалева Г. Н., Бабинец С. К., Чурсина О. Д., Васильева Т. В. // *Сб. научных трудов «Экологические проблемы промышленных городов / Под ред. проф. Т. И. Губиной.* — Саратов, 2009. — Ч. 2. — С.274–277.
4. *Водоросли: Справочник* / Отв. ред. С. П. Вассер. — Киев: *Наук. думка*, 1989. — 608 с.
5. *Ермаченко Л. А. Атомно-абсорбционный анализ в санитарно-гигиенических исследованиях: Методическое пособие.* — М., 1997. — 207 с.
6. Miller W. P., Martens D. C., Zelazny L. W. Effect of sequence in extraction of trace metals from soils // *Soil Sci. Soc. Amer. J.* — 1986. — Vol.50. — P. 598–601.
7. Никаноров А. М., Жулидов А. В. Биомониторинг металлов в пресноводных экосистемах. — Л.: *Гидрометеиздат*, 1991. — 309 с.
8. Адобовский В. В., Шихалева Г. Н., Шурова Н. М. Современное состояние и экологические проблемы Куяльницкого лимана // *Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зоны и комплексное использование ресурсов шельфа.* — Севастополь, 2002. — Вып. 1, № 6. — С. 71–81.
9. Эннан А. А., Шихалева Г. Н., Адобовский В. В., Бабинец С. К., Чурсина О. Д. Современное гидроэкологическое состояние Куяльницкого лимана (Северо-Западное Причерноморье) // *Материалы міжн. науч.-практ.конф.* — Одеса, 2009. — С. 247–249.

10. Линник П. Н., Набиванец Б. И. Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах. — Л.: Гидрометеоздат, 1986. — 256 с.
11. Вайсфельд Д. Н., Горчакова Г. А., Серебряна Л. А. Природные лечебные факторы Одесского курортного региона. — К.: Здоровье, 1991. — 141 с.
12. Виноградов А. П. Среднее содержание химических элементов в главных типах изверженных горных пород земной коры // Геохимия. — 1962. — № 7. — С. 555–571.
13. Герасим'юк В. П., Шихалеева Г. М., Эннан А. А. Еколого-флористичний аналіз водоростей Куяльницького лиману // Вісн. ОНУ. — 2006. — Т. 11, Вип. 6. сер. Біологія. — С. 93–105.
14. Никифорова Е. М. Свинец в ландшафтах придорожных экосистем. Техногенные потоки вещества в ландшафтах и состояние экосистем. — М.: Наука, 1981. — С. 220–229.

Г. М. Шихалеева, А. А. Эннан, С. К. Баби́нец, О. Д. Чурсина

Фізико-хімічний інститут захисту навколишнього середовища та людини МОН і НАН України

вул. Преображенська 3, Одеса, 65082, Україна

МИГРАЦИЯ ТА АКУМУЛЯЦИЯ СВИНЦЮ У ВОДНІЙ ЕКОСИСТЕМІ КУЯЛЬНИЦЬКОГО ЛИМАНУ

Резюме

Наведено результати досліджень рівня забруднення свинцем компонентів водної екосистеми Куяльницького лиману (вода — донні відклади, водорості) за 2000–2008 рр. Проаналізовано динаміку просторових та сезонних коливань вмісту свинцю в досліджуваних компонентах водної екосистеми, наведено характеристики рухомості свинцю в донних відкладеннях лиману. Розраховано коефіцієнти донної акумуляції свинцю та біологічного накоплення водоростями.

Ключові слова: лиман, свинець, міграція, акумуляція, донні відкладення, водорості-макрофіти.

G. N. Shikhaleeva, A. A. Ennan, S. K. Babinets, O. D. Chursina

Institute of Physics and Chemistry for Environmental and Human Protection of National Academy of Science of Ukraine

3 Preobrazhenskaya str., Odessa, 65082, Ukraine

MIGRATION AND ACCUMULATION PLUMBUM IN WATER ECOSYSTEM OF KUYALNIK ESTUARY

Summary

The results of investigation of content and migration plumbum in the water ecosystem of Kuyalniky estuary (water, bottom sediments, algae) in period 2000–2008 years are considered; has shown dynamic of spatial and season fluctuations plumbum in the water ecosystem. The coefficients of bottom and biological accumulation are estimated.

Key words: estuary, plumbum, migration, accumulation, bottom sediments, algae.

ЗМІСТ

Кокшарова Т. В., Гриценко І. С., Курандо С. В., Мандзій Т. В. Координаційні сполуки 3d-металів з нікотинамідом	91
Кузьмін В. Є., Ляховський А. В., Артеменко А. Г. Дослідження ефективності циркулярних моделей при вирішенні завдань QSAR	107
Стрельцова О. О., Волювач О. В. Аналіз адсорбції броміду гексадецилпіридинію та алкілсульфату натрію на межі розділу фаз бінарний розчин ПАР — повітря	114
Требухов С. А., Храпунов В. Е., Ісакова Р. А., Марки І. А. Вакуумтермічна демеркуризація відпрацьованих люмінісцентних ламп	121
Еннан А. А., Шихалєєва Г. М., Чурсіна О. Д., Бабінець С. К., Карєбін О. В. Модифікація поверхні конденсаційних аерозолей зварювальних та металургійних виробництв	127
Чеботарьов О. М., Щербакова Т. М., Дерев'янку О. В., Головка Г. О. Адсорбційне модифікування іоногенними ПАР оксидів алюмінію з різними кислотно-основними характеристиками	139
Луханін М. В. Механохімічний синтез нових вогнестійких керамічних матеріалів з використанням вторинних мінеральних ресурсів	147
Шматкова Н. В., Зінченко О. Ю., Сейфулліна І. Й., Філіпова Т. О., Лерер В. А. Вплив ізонікотиноілгідрозонів 2-гідроксинафт-, 4-діметиламінобензальдегідів та їх комплексів зі Sn(IV) на ріст умовно-патогенних бактерій.....	154
Дати. Події. Факти	163
Інформація для авторів	164

СОДЕРЖАНИЕ

Кокшарова Т. В., Гриценко И. С., Курандо С. В., Мандзий Т. В. Координационные соединения 3d-металлов с никотиномидом	91
Кузьмин В. Е., Ляховский А. В., Артеменко А. Г. Исследование эффективности циркулярных моделей молекул при решении задач QSAR	108
Стрельцова Е. А., Волвач О. В. Анализ адсорбции бромид гексадецилпиридиния и алкилсульфата натрия на границе раздела фаз бинарный раствор ПАВ — воздух ...	114
Требухов С. А., Храпунов В. Е., Исакова Р. А., Марки И. А. Вакуумтермическая демеркуризация отработанных люминисцентных ламп	121
Эннан А. А., Шихалева Г. Н., Чурсина О. Д., Бабинец С. К., Каревин А. В. Модифицирование поверхности конденсационных аэрозолей сварочных и металлургических производств	127
Чеботарёв А. Н., Щербакова Т. М., Дервянко Е. В., Головкин А. А. Адсорбционное ионными ПАВ оксидов алюминия с различными кислотно-основными характеристиками	139
Луханин М. В. Механохимический синтез новых огнестойких керамических материалов с использованием вторичных минеральных ресурсов.....	147
Шматкова Н. В., Зинченко О. Ю., Сейфуллина И. И., Филиппова Т. О., Лерер В. А. Влияние изоникотиноилгидразонов 2-гидроксиафт-, 4-диметиламинобензальдегидов и их комплексов с Sn(IV) на рост условно-патогенных бактерий	154
Даты. События. Факты	163
Информация для авторов	164

УДК 54-386:547-327

Т. В. Кокшарова, И. С. Гриценко, С. В. Курандо, Т. В. Мандзий

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

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ 3d-МЕТАЛЛОВ С НИКОТИНАМИДОМ

В обзоре проиллюстрированы различные аспекты химии координационных соединений никотинамида с 3d-металлами: методы синтеза, состав, строение, физико-химические свойства, биологическая активность.

Ключевые слова: никотинамид, координационные соединения, 3d-металлы.

Гетероциклические соединения, особенно N-донорные лигандные системы, играют важную роль в жизнедеятельности живых организмов. Они являются компонентами некоторых витаминов и лекарственных средств [1]. Среди них видное место занимает никотинамид — амид никотиновой кислоты, карбоксиламидное производное пиридина. Никотинамид (НА) $C_6H_6ON_2$ (мол. м. 122.13), — бесцветное кристаллическое вещество, т. пл. 128–131 °С, хорошо растворим в воде и этаноле, плохо — в хлороформе, ацетоне и эфире. Водные растворы имеют нейтральную реакцию. Для водного раствора максимумы поглощения при 261.5 нм ($\epsilon = 2.85 \cdot 10^3$ при pH 5.72) и 300 нм. Устойчив при хранении и выдерживает нагревание в водных растворах при 120 °С, в растворах кислот и щелочей превращается в никотиновую кислоту. Никотинамид относится к группе ниацина. Ниацин (витамин PP, от англ. pellagra preventing — предупреждающий пеллагру) — это группа биологически активных соединений, включающая никотиновую кислоту и ее производные, из которых наиболее распространены в природе сама кислота и ее амид, обладающие одинаковой витаминной активностью. Они содержатся в органах животных (печени, почках, мышцах и др.), в молоке, рыбе, дрожжах, овощах, фруктах, гречневой крупе и др., биологическая роль обусловлена их участием в биосинтезе никотинамидных коферментов: никотинамидадениннуклеотида и никотинамидадениндинуклеотидфосфата [2]. Специфическое действие витамина PP выражается в предохранении и лечении организма от пеллагры [3]. Никотинамид применяется также при лечении гастритов с пониженной кислотностью, хронических колитов, гепатитов, цирроза печени и др. заболеваний [4].

Координационные соединения металлов-биоэлементов с никотинамидом представляют не только общий интерес как потенциальные биоактивные вещества, но и теоретический интерес в стереохимическом плане, как комплексы с амбидентатными лигандами [5]. Молекула никотинамида имеет три потенциальных донорных центра: азот пиридинового кольца, азот аминогруппы и кислород карбонильной группы [6]. Никотинамид может

взаимодействовать с металлом как через пиридиновый азот, так и через атом кислорода амидогруппы. Такой лиганд может играть роль и монодентатного, и бидентатного (мостикового или хелатного), а следовательно, кристалл в целом может иметь как молекулярное, так и полимерное строение. Это должно оказывать влияние на его физико-химические свойства и, в частности, на растворимость. Предпочтительно никотинамид координируется монодентатно через гетероатом азота, а его амидная группа участвует в образовании водородных связей. Способ координации никотинамида, естественно, зависит и от присутствия конкурирующих лигандов и их стехиометрического соотношения. Кроме того, например, в соединениях двухвалентной меди, может осуществляться конкуренция между лигандами за позицию в основном квадрате полиэдра: в экваториальной плоскости бипирамиды $4 + 2$ или в основании пирамиды $4 + 1$ [5].

Для синтеза никотинамидных комплексов возможны различные методики. Наиболее простым методом синтеза координационных соединений 3d-металлов с никотинамидом является взаимодействие соответствующей соли металла с лигандом в воде или этаноле. Так, было показано, что никотинамид образует в водной среде с $ZnCl_2$ и в спиртовой среде со всеми галогенидами цинка соединения $ZnX_2(NA)_2$ ($X = Cl, Br, I$) [7, 8]. Комплекс сукцината Co^{2+} с никотинамидом состава $[CoC_4H_4O_4 \cdot 2(NA) \cdot 2H_2O]_n \cdot 2nH_2O$ получен путем взаимодействия водных растворов сукцината кобальта и никотинамида [9]. Прибавлением избытка никотинамида к водным растворам $NH_4[Co(NH_3)_2(NO_2)_4]$ и $[Co(NH_3)_3(NO_2)_2NO_3]$ синтезированы смешаннолигандные комплексные соединения $[Co(NH_3)_2(NA)(NO_2)_3]$ — желтые кристаллы, трудно растворимые в воде, и $[Co(NH_3)_2(NA)(NO_2)_2]NO_3 \cdot H_2O$. При действии $NaNO_3$ и NH_3 эти комплексы разрушаются, а при действии HCl , HBr , $K[Co(NH_3)_2(NO_2)_4]$ на насыщенный раствор $[Co(NH_3)_2(NA)(NO_2)_3]$ выпадают соответствующие соли, на основании чего был сделан вывод, что по силе транс-влияния никотинамид стоит ниже аммиака [10].

Смешением стехиометрических количеств никотинамида с $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ или $CuBr_2$ в этаноле получены комплексы $Cu(NA)_2Cl_2$, $Cu(NA)_2Br_2$ [11, 12]. Реакцией соответствующих нитратов металлов с никотинамидом в этаноле получены комплексы Co , Ni , Zn , Cu [13, 14], а взаимодействием горячего спиртового раствора никотинамида с соответствующими солями металлов при соотношении $2 : 1$ синтезированы гидратированные комплексы нитратов и сульфатов меди(II) и цинка(II) [15]. Прибавлением к этанольным растворам MX_2 этанольного раствора никотинамида получены соединения Ni и Cu с никотинамидом на основе формиатов и ацетатов [16]. В отдельных случаях применялся не чистый этанол, а его смеси с другими растворителями. Так, соединения $MnX_2(NA)_2$ выделяли из чистого спирта при $X = Cl, Br$ и из спирто-эфирной среды при $X = I$ [17, 18]. $NiCl_2(NA)_2$, $NiBr_2(NA)_4$ и $NiI_2(NA)_2$ синтезировали в защищенной от влаги и света системе в спирте с высаливанием 5-кратным количеством эфира [19].

Иногда при синтезе координационных соединений с никотинамидом использовали водные растворы соответствующих солей и спиртовые растворы лиганда. Например, бледно-желтый комплекс $Fe(NA)_2Cl_2$, в водном

растворе представляющий собой трехионный электролит, был получен прибавлением водного раствора FeCl_2 к насыщенному спиртовому раствору никотинамида [20]. Окрашенный хелат $\text{Cu}(\text{NA}-\text{H})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ синтезирован смешиванием горячего водного раствора $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ с этанольным раствором никотинамида с последующим нагреванием смеси в течение 4–5 часов [21].

Реже по сравнению со спиртом для синтеза использовали и другие органические растворители. Бледно-желтый $\text{NiBr}_2(\text{NA})_2$ получен взаимодействием насыщенного ацетонового раствора никотинамида с сухим NiBr_2 в соотношении 2:1 [19]. Комплексы ди-(*p*-X-фенил)дитиофосфинатов кобальта(II) и никеля(II) $\text{MX}_2(\text{NA})_n$ ($\text{M} = \text{Co}$, $n = 1$ или 2 ; $\text{M} = \text{Ni}$, $n = 2$) были выделены при обработке в хлороформе соответствующего ди-(*p*-X-фенил)дитиофосфината MX_2 раствором стехиометрического количества никотинамида в метаноле [22].

Нами для синтеза координационных соединений карбоксилатов 3d-металлов с никотинамидом был использован синтез в гетерогенных системах. Для синтеза никотинамидных комплексов валератов и бензоатов 3d-металлов лиганд растворяли в этаноле, а для синтеза аналогичных комплексов фталатов — в воде, после чего к растворам при перемешивании прибавляли стехиометрическое количество соответствующего сухого карбоксилата, после чего перемешивание продолжали еще в течение некоторого времени. Для всех валератов и бензоатов взаимодействие происходило при комнатной температуре. Для фталатов железа(II), меди(II) и цинка смесь растворенного лиганда и твердой соли кипятили, а в случае фталатов кобальта(II) и никеля(II) взаимодействие при комнатной температуре приводило к образованию достаточно хорошо растворимых в воде соединений, для выделения которых пришлось прибегать к изотермическому испарению растворителя [23]. Из валератных и бензоатных комплексов это оказалось необходимым лишь для комплекса валерата кобальта(II) состава $\text{Co} : \text{никотинамид} 1 : 3$ [24].

Не всегда для получения целевого продукта брали готовые соли 3d-металлов. В ряде случаев при синтезе исходными реагентами — источниками ацидолигандов были протонированные (молекулярные) их формы либо водорастворимые соли щелочных металлов. В частности, $\text{Mn}(\text{Acac})_2(\text{NA})_2$ и $\text{Ni}(\text{Acac})_2(\text{NA})_2$ были получены взаимодействием соответственно MnCl_2 и NiCl_2 с ацетилацетоном в присутствии никотинамида, а $\text{Fe}(\text{Acac})_2(\text{NA})_2$ — реакцией ацетилацетона, никотинамида и ацетата натрия, взятых в отношении 2:3:2 в воде, с одним эквивалентом $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (или 1:1 смесью $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и NaOH) [25]. Описан синтез смешаннолигандного комплекса меди(II) с никотинамидом и дифеновой кислотой (дифеновая кислота, DPA — продукт окисления фенантрена) состава $[\text{Cu}(\text{DPA})(\text{NA})_2]$ посредством взаимодействия водного раствора CuCl_2 и этанольного раствора дифеновой кислоты и никотинамида в мольном отношении 1:1:2 [26]. $\text{Ni}(\text{NA})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NCO})_2$ получали при добавлении к водному раствору $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{KNO}_3$ и NA в мольном соотношении $\text{M} : \text{NCO} : \text{NA} = 1 : 2 : 2$ и $1 : 2 : 4$ [27].

Исходя из меди(I) путем окисления в ацетонитрильном растворе получен никотинамидный комплекс меди(II) с анионом феруло-

вой (транс-3-(4-гидрокси-3-метоксифенил)пропеновой) кислоты состава $[\text{Cu}_2(\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_4)_4(\text{NA})_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$. Никотинамидный комплекс, как и исходный ферулат меди(II), в отсутствие маточного раствора неустойчив, и в конечном итоге превращается в $[\text{Cu}_2(\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_4)_4(\text{NA})_2]$ [28].

Стехиометрия координационных соединений 3d-металлов с никотинамидом определяется природой металла и противоиона, а также условиями синтеза (стехиометрическое соотношение реагентов, природа растворителя, температура).

Большинство опубликованных работ по никотинамидным комплексам 3d-металлов относится к галогенидам. Синтезированы комплексы хлоридов с никотинамидом состава $\text{M}(\text{NA})_2\text{Cl}_2$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$) [7, 8, 17–20, 29–32]. Кроме того, описаны гидратированные комплексы подобной стехиометрии: $[\text{M}(\text{NA})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_2$ ($\text{M} = \text{Co}$ и Ni) [30], $\text{Co}(\text{NA})_2\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [33], $\text{NiCl}_2(\text{NA})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [34]. Взаимодействием хлорида хрома(III) с никотинамидом синтезирован $\text{Cr}(\text{NA})_2\text{Cl}_2(\text{OH}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [3]. Для бромидов получены $\text{M}(\text{NA})_2\text{Br}_2$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$) [7, 8, 11, 12, 17, 18, 31, 32, 35], $\text{Ni}(\text{NA})_4\text{Br}_2$ [19, 31, 32], $\text{Cr}(\text{NA})_3\text{Br}_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ [36], $\text{FeBr}_3(\text{NA})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [37], $\text{Ni}(\text{NA})_3\text{Br}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [34]. Из иодидных комплексов известны $\text{M}(\text{NA})_2\text{I}_2$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Zn}$) [7, 8, 17–19, 38], $\text{Ni}(\text{NA})_4\text{I}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [34]. Для меди(II) иодидные соединения не характерны, получены соединения меди(I) $\text{CuI}(\text{NA})_n$ ($n=1, 3$), водные суспензии которых отличаются большой устойчивостью, гидролиз происходит только при кипячении с 2н. HCl [39]. К псевдогалогенидным соединениям можно отнести комплексы изоцианатов Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} состава $\text{M}(\text{NCX})_2 \cdot 2\text{NA}$ ($\text{X} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$) [27, 40–43], $\text{Cr}(\text{NA})_3(\text{NCS})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [3], а также $\text{Ni}(\text{NA})_4(\text{NCS})_2 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ [34]. Из тиоцианатных комплексов получены $\text{Cu}(\text{NA})_2(\text{SCN})_2$ [44].

Для нитратов получены комплексы $\text{Co}(\text{NA})_2(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ni}(\text{NA})_3(\text{NO}_3)_2$, $\text{Zn}(\text{NA})_3(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cu}(\text{NA})_4(\text{NO}_3)_2$ [13, 14]. Показано, что никотинамид может образовать с нитратом цинка также соединение $\text{Zn}(\text{NA})_2(\text{NO}_3)_2$ [8]. Из гидратированных никотинамид-нитратных комплексов описаны $\text{M}(\text{NA})_2(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Cu}, n = 2$; $\text{M} = \text{Zn}, n = 4$) [15] и $[\text{Zn}(\text{NA})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [45]. Выделены соединения состава $\text{Fe}(\text{NA})_2(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NA})_3(\text{NO}_3)_2\text{OH}$ [46]. Синтезированы комплексы сульфатов $\text{Cu}(\text{NA})_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Zn}(\text{NA})\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [15], а также соединение $\text{Zn}(\text{NA})_2\text{SO}_4$ [8]. Взаимодействием сульфата хрома(III) с никотинамидом получены соединения состава $\text{Cr}_2(\text{NA})_3(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cr}_2(\text{NA})(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ [3].

Наибольший интерес представляют никотинамид-карбоксилатные комплексы 3d-металлов. С одной стороны, именно в таких объектах в первую очередь может проявляться биологическая активность, а с другой стороны, у карбоксилат-анионов по сравнению с неорганическими анионами ярче проявляется многообразие возможных вариантов вхождения в состав координационных соединений (внешняя сфера, монодентатная координация, бидентатно-мостиковая, хелатная, а при наличии кроме карбоксигруппы дополнительных функциональных групп более высокие дентатности), что делает подобные комплексы привлекательными с точки зрения стереохимии.

Получены соединения формиатов Ni и Cu состава $M(\text{HCOO})_2(\text{NA})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [16]. Для ацетатов меди(II) получены комплексы с никотинамидом состава $[\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{NA})]$, $[\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{NA})_2]$ [47] и $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{NA})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [16], для никеля(II) и цинка(II) — соответственно $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{NA})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [16] и $\text{Zn}(\text{NA})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$ [48]. Описан синтез комплексов меди(II) с хлорпроизводными уксусной и пропионовой кислот и никотинамидом состава $\text{CuX}_2(\text{NA})_2$ ($X = \text{ClCH}_2\text{COO}$, Cl_2CHCOO , Cl_3CCOO , $\text{CH}_3\text{CHClCOO}$, $\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{COO}$) [49]. Синтезированы пропионатный, бутиратный и бромобутиратные комплексы цинка с никотинамидом $\text{Zn}(\text{RCOO})_2 \cdot 2\text{NA}$ ($R = \text{C}_2\text{H}_5$, C_3H_7 , $\text{CH}_2\text{Br}(\text{CH}_2)_2$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHBr}$) [50–52]. Для железа(III) получен никотинамидный комплекс с хлорпропионатом состава $\text{Fe}_2\text{O}(\text{Clpr})_4(\text{NA})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [53]. Исследованы комплексы жирных кислот меди(II) с никотинамидом $[\text{Cu}_2(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COO})_4(\text{NA})_2]$ ($n=6-11$) [54]. Никотинамидные комплексы с бензоатом, оксалатом и сукцинатом цинка имеют состав соответственно $[\text{Zn}_3(\text{benz})_6(\text{NA})_2]$ [55], $\text{ZnC}_2\text{O}_4(\text{NA})_2$ [8], $\{[\text{Zn}(\mu\text{-suc})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NA})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$, аналогичен последнему и состав кобальтового комплекса [56].

Для солей 3d-металлов с валериановой (HVal), бензойной (HBenz) и фталевой (H_2Pht) кислотами нами получены 19 комплексов общей формулы $M(\text{NA})_n\text{R}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, где $n = 1$, $x = 0$, $M = \text{Cu}$, $R = \text{Val}$; $n = 2$ [$x = 0$, $M = \text{Cu}$, Zn , $R = \text{Val}$, Benz , $M = \text{Fe}$, $R = \frac{1}{2}\text{Pht}$; $x = \frac{1}{2}$, $M = \text{Co}$, $R = \text{Val}$; $x = 1.5$, $M = \text{Cu}$, $R = \frac{1}{2}\text{Pht}$; $x = 2$, $M = \text{Co}$, $R = \text{Benz}$, $M = \text{Ni}$, $R = \text{Val}$, Benz , HPht , $M = \text{Zn}$, $R = \frac{1}{2}\text{Pht}$; $x = 6$, $M = \text{Co}$, $R = \frac{1}{2}\text{Pht}$]; $n = 3$, $x = 0$ [$M = \text{Fe}$, $R = \text{Benz}$, $M = \text{Co}$, Ni , $R = \text{Val}$]; $n = 4$, $x = 0$ [$M = \text{Co}$, $R = \text{Benz}$, $M = \text{Cu}$, $R = \frac{1}{2}\text{Pht}$] [23, 24].

Изучены никотинамидные комплексы салицилатов (о-гидроксibenзоатов) цинка $\text{Zn}(\text{Sal})_2 \cdot (\text{NA})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, а также 4- и 5-хлорзамещенных салицилатов [57–59]. Для меди(II) получены галогенсалицилаты состава $\text{Cu}(5\text{-XSal})_2(\text{NA})(\text{H}_2\text{O})$ ($X = \text{Cl}$, Br , I) [60]. Авторы [61, 62] синтезировали смешаннолигандные комплексы никотинамида с м-гидроксibenзоатами Co(II), Ni(II), Cu(II) и Zn(II) состава $M(\text{NA})_2(m\text{-hba})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ и аналогичные комплексы п-гидроксibenзоатов Ni(II), Cu(II) и Zn(II) — $M(\text{NA})_2(p\text{-hba})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ [63], а авторы [64, 65] получили комплексы нитробензоатов меди(II): с 2-нитробензоатом состава $[\text{Cu}(2\text{-NO}_2\text{bz})_2(\text{NA})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ и с 3-нитробензоатом — $[\text{Cu}(3\text{-O}_2\text{Nbz})_2(\text{NA})(\text{H}_2\text{O})_2]$.

Весьма интересны такие комплексы, в которых в качестве противоионов выступают анионы, по строению родственные самому никотинамиду: $[\text{Co}(\text{dpc})(\text{NA})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (dpc — дипиколилат — пиридин-2,6-дикарбоксилат) [66] и $\text{Cu}(2\text{-MeSNic})_2(\text{NA})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2-MeSNic — 2-метилтионикотинат) [67, 68]. Получены никотинамидные комплексы сахаринатов (сахарин — о-сульфобензимида) $[\text{Cu}(\text{NA})_2(\text{Sac})_2(\text{H}_2\text{O})]$ и $[\text{M}(\text{NA})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{Sac})_2$ ($M = \text{Co}^{2+}$, Ni^{2+} , Zn^{2+}) [69].

Получены комплексы с комплексными анионами: $[\text{Cr}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{NA})_3]$ $\text{PF}_6 \cdot 3\text{CH}_3\text{CN}$ [70], $M(\text{NA})_2[\text{HgX}_4]$ ($M^{2+}=\text{Fe}$, Zn , $X=\text{SCN}$; $M^{2+}=\text{Co}$, Cu , $X=\text{I}$, SCN) [44], $[\text{Co}(\text{NA})_6][\text{Ag}(\text{SCN})_2]_2$ [71], $[\text{Ni}(\text{NA})_6][\text{Ag}(\text{SCN})_2]_2$ [72], $[\text{Co}(\text{NA})_6][\text{Cu}(\text{SCN})_2]_2$ [73], $[\text{Ni}(\text{NA})_6][\text{Cu}(\text{NSC})_2]_2$, $[\text{Ni}(\text{NA})_6][\text{Ti}(\text{NSC})_2]_2$ [74], $[\text{Co}(\text{NA})_6][\text{Ti}(\text{SeCN}\cdot\text{SCN})]_2$ [75], $[\text{Ni}(\text{NA})_6][\text{Cu}(\text{SCN})_2\text{PPh}_3]_2$ [76].

Первое рентгеноструктурное исследование комплекса с никотиномидом в качестве лиганда было проведено в 1979 г. для $\text{Cu}(\text{NA})_2(\text{HCOO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [5]. Кроме РСА для определения структур никотинамидных комплексов 3d-металлов использовали разнообразные физико-химические методы исследования (спектроскопия ИК, мессбауэровская, магнитные моменты, ЭПР, термогравиметрические методы).

На основании ИК спектров было сделано заключение, что молекулы никотинамида в комплексах с хлоридами и бромиды Ti^{4+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} состава $\text{MX}_n \cdot m\text{NA}$ ($m=1-3$) координированы центральным атомом через атомы азота пиридинового кольца [77]. Для соединений $[\text{M}(\text{NA})_2\text{X}_2]$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) спектральные и магнитные свойства указывают на октаэдрические полимерные структуры [32]. Методами ИКС сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии установлена координация атома азота пиридина с ионами металла и показано, что кристаллические структуры комплексов $\text{Mn}(\text{NA})_2\text{Cl}_2$, $\text{Co}(\text{NA})_2\text{Cl}_2$ и $\text{Ni}(\text{NA})_2\text{Cl}_2$ относятся к гексагональным системам, а комплекс $\text{Cu}(\text{NA})_2\text{Cl}_2$ имеет кубическую структуру алмаза [29]. Методами ТГА, ДТА, дериватографии, ИКС с фурье-преобразованием и спектроскопии в видимой и УФ области установлено структурное подобие между октаэдрическими соединениями Co и Ni типа $[\text{M}(\text{NA})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_2$, тогда как тетраэдрический комплекс цинка $[\text{ZnCl}_2(\text{NA})_2]$ имеет другую структуру [30]. В комплексах изоцианатов Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} состава $\text{M}(\text{NCX})_2 \cdot 2\text{NA}$ ($\text{X} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$) молекулы никотинамида координированы через гетероатом азота, а группы NCX входят во внутреннюю сферу [27, 40, 41]. А для комплекса $\text{Cu}(\text{NA})_2(\text{SCN})_2$ на основании данных ИК спектроскопии сделан вывод о том, что атом металла связан с атомом азота пиридинового кольца лиганда [44].

Для $\text{Fe}(\text{NA})_2\text{Cl}_2$ с помощью мессбауэровской и ИК спектроскопии и магнитных измерений установлена искаженная октаэдрическая структура с монодентатной координацией никотинамида [78]. В комплексе с хлорпропионатом состава $\text{Fe}_2\text{O}(\text{Clpr})_4(\text{NA})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ никотинамид координирован через азот гетероциклического кольца, а карбоксилат-анион — посредством ионной связи [37].

И в хлоридном, и в ацетатном комплексах кобальта внутренняя координационная сфера одинакова — $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{NA})_2]^{2+}$ [33, 79]. Так, для ацетатного комплекса катион $[\text{Co}(\text{NA})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ находится в центре симметрии, а ацетат-ион и сольватная молекула воды объединены трехмерной сеткой водородных связей; координация кобальта октаэдрическая, никотинамид координирован атомом азота гетероцикла, при этом гетероцикл перпендикулярен плоскости CoO_4 [79]. Никотинамидные комплексы сукцинатов кобальта(II) и цинка(II) изоструктурны и представляют собой координационные полимеры: $\{\text{Co}(\mu\text{-suc})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NA})_2\} \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ и $\{\text{Zn}(\mu\text{-suc})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NA})_2\} \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$, в которых ион металла(II) имеет октаэдрическую геометрию с двумя сукцинатными, двумя никотинамидными и двумя аквалигандами. Никотинамид N-координирован, тогда как сукцинатный лиганд связывает мостиками два металлических центра через карбокси-

латные группы. Цепочки 1D далее собраны в сетки 3D сильными водородными связями N—H...O и OW—H...O [56].

В дипиколинатном (дипиколинат — пиридин-2,6-дикарбоксилат) комплексе кобальта $[\text{Co}(\text{dpc})(\text{NA})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ ион $\text{Co}(\text{II})$ связан с дипиколинатным лигандом через пиридиновый атом азота и один атом кислорода каждой карбоксильной группы, с двумя аква-лигандами и пиридиновым атомом азота никотинамида с образованием искаженно-октаэдрической структуры. Комплексные молекулы связаны $\text{NH}\cdots\text{O}$ и $\text{OH}\cdots\text{O}$ водородными связями [66].

Для комплексов $\text{Ni}(\text{NA})_2\text{Cl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NA})_3\text{Br}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NA})_4\text{I}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ni}(\text{NA})_4(\text{NCS})_2\cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ магнитные, спектральные и термогравиметрические данные (квазиравновесные температуры разложения, данные ДСК) указывают на мономерные октаэдрические структуры для иодидных и тиоцианатных комплексов и на полимерные структуры для хлоридных и бромидных комплексов, что не зависит от наличия растворителя в составе соединений. В хлоридном комплексе вода является адсорбированной, вода в бромидном и иодидном и этанол в тиоцианатном — кристаллизационными [34]. Отсюда видно, что структура в весьма существенной степени определяется природой противоиона.

РСА комплексов $[\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{NA})]$ и $[\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{NA})_2]$ показал, что оба состоят из биядерных структурных единиц с мостиками тетракарбоксилатного типа («китайский фонарик»), однако они отличаются способом связывания никотинамидных молекул. Они связаны в апикальных положениях димеров и связывают их в бесконечную цепь в $[\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{NA})]$. С другой стороны, димеры остаются изолированными в структуре $[\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{NA})_2]$. Очевидно, соединение $[\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{NA})]$ является первым примером, где молекула никотинамида действует как бидентатный мостиковый лиганд [47]. Была определена также кристаллическая структура димерного комплекса $[\text{Cu}(\text{NA})(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot\text{H}_2\text{O}]_2$. Два атома меди связаны центром симметрии Cu—Cu, образуя димерную молекулу. Четыре бидентатные ацетатные группы своими атомами кислорода создают вокруг атома меди окружение типа «фонарик». Координация меди дополняется до 6 атомами азота гетероцикла молекулы никотинамида. Молекулы кристаллизационной воды, амидные группы никотинамида и два координированных атома кислорода ацетатных групп образуют водородные связи, объединяющие комплексы [80]. Таким образом, для ацетатов меди(II) установлены кристаллические структуры комплексов состава Cu : NA 1 : 0.5 и 1 : 1, причем последний как в безводном виде, так и в виде кристаллогидрата с одной молекулой воды.

Аналогично никотинамидным комплексам ацетатов меди(II), для валератов также реализуются различные составы (1 : 1 и 1 : 2), для которых нам удалось определить кристаллические структуры [81, 82]. Соединение состава 1 : 1 $[\text{Cu}(\text{NA})\text{Val}_2]$ построено из centrosymmetrichных димерных комплексных молекул в форме «китайского фонарика», то есть атомы меди объединены четырьмя бидентатно-хелатными валератными лигандами, а апикальную позицию тетрагональной пирамиды атома

меди занимает атом азота пиридинового цикла на увеличенном расстоянии [81]. Структурные единицы соединения состава 1 : 2 $[\text{Cu}(\text{NA})_2\text{Val}_2]$, полученного при соотношении реагентов 1 : 4, представляют собой центросимметричные тетрагонально-бипирамидальные комплексные молекулы, где экваториальные позиции бипирамиды занимают попарно транс-расположенные атомы кислорода и азота, а аксиальные позиции — вторые атомы кислорода валератных анионов на увеличенном расстоянии [82]. При избыточном количестве лиганда в реакционной смеси не происходит димеризации сформировавшихся в растворе структурных фрагментов, и валератные анионы утрачивают мостиковую функцию. Вместо этого второй атом кислорода валерат-аниона вступает в хелатное взаимодействие с атомом меди, образуя ослабленную связь. Вторая молекула никотинамида занимает место второго атома меди. Таким образом, общая конфигурация комплекса 1 : 2 сходна с конфигурацией половины молекулы комплекса 1 : 1. При замене аниона с валерата на фталат структура комплекса существенно изменяется. В соединении состава $\text{Cu}(\text{NA})_2\text{Pht}\cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ структурными единицами кристалла являются линейные цепочки, формирующиеся за счет мостиковой роли фталатных анионов, и кристаллизационные молекулы воды. Атом меди координирован двумя пиридиновыми атомами азота двух никотинамидных лигандов, двумя атомами кислорода разных фталатных анионов и атомом кислорода молекулы воды. Координационный полиэдр атома меди дополнен до вытянутой тетрагональной бипирамиды вторым хелатирующим атомом кислорода карбоксигруппы одного из анионов фталевой кислоты. При этом полимерные линейные молекулы объединяются в сложные межмолекулярные димеры с плотнейшими внутренними контактами специфического типа [83].

Как и для комплексов меди(II), для никотинамидных комплексов кобальта(II) замена валерат-аниона на фталат приводит к принципиальному изменению структуры. Для валератного комплекса состава $\text{Co}(\text{NA})_2\text{Val}_2\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ структурными единицами кристалла выступают димерные комплексные молекулы, в которых пары атомов Co связаны тройными мостиками из атомов кислорода двух бидентатно координированных валератных анионов и молекулы воды. Октаэдрическую координацию каждого атома кобальта дополняют пиридиновые атомы азота двух никотинамидных лигандов и атом кислорода монодентатной валератной группы [84]. В соединении фталата кобальта с никотинамидом $\text{Co}(\text{NA})_2\text{Pht}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ структурные единицы — центросимметричные катионы $[\text{Co}(\text{NA})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, анионы $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{COO})_2]^{2-}$ и молекулы кристаллизационной воды, объединенные водородными связями [85].

В никотинамидном комплексе бензоата никеля(II) структурными единицами являются центросимметричные октаэдрические комплексные молекулы, причем в координационное окружение атома никеля входят по два атома кислорода и азота монодентатно координированных бензоат-анионов и молекул никотинамида соответственно, а также два атома кислорода молекул воды [86].

Для соединений меди(II) с галогенсалицилатами состава $\text{Cu}(5\text{-XSa})_2(\text{NA})(\text{H}_2\text{O})$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) по данным ИК спектроскопии предположена мостиковая координация карбоксилат-анионов. [60]. В смешаннолигандных комплексах никотинамида с *m*-гидроксibenзоатами $\text{Co}(\text{II})$, $\text{Ni}(\text{II})$, $\text{Cu}(\text{II})$ и $\text{Zn}(\text{II})$ состава $\text{M}(\text{NA})_2(m\text{-hba})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ гидроксibenзоат- и никотинамидные лиганды связываются с атомами металла монодентатно через их карбоксильный кислород и пиридиновые атомы азота соответственно [1, 62]. В аналогичных соединениях с *p*-гидроксibenзоатами $\text{Ni}(\text{II})$, $\text{Cu}(\text{II})$ и $\text{Zn}(\text{II})$ все лиганды являются монодентатными, только в случае цинка *p*-гидроксibenзоат ведет себя как бидентатный хелатирующий лиганд с участием двух карбоксильных атомов кислорода [63].

В никотинамидных комплексах сахаринатов (сахарин — *o*-сульфобензимида) $[\text{Cu}(\text{NA})_2(\text{Sac})_2(\text{H}_2\text{O})]$ и $[\text{M}(\text{NA})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{Sac})_2$ ($\text{M} = \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$) для медного комплекса сахаринатные группы координированы к металлу через депротонированные атомы азота гетероцикла, для остальных металлов они представляют собой внешнесферные анионы [69, 87].

Спектральными и магнетохимическими исследованиями (измерение температурной зависимости магнитных моментов и ЭПР) показано, что комплекс с 2-нитробензоатом меди(II) состава $[\text{Cu}(2\text{-NO}_2\text{bz})_2(\text{NA})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ состоит из centrosимметричных молекул с атомом меди в тетрагонально-бипирамидальном окружении: в основании — пара монодентатно координированных 2-нитробензоат-анионов и пара молекул никотинамида, а достройка полиэдра в аксиальных положениях осуществляется двумя молекулами воды [88]. А в случае 3-нитробензоата меди(II) комплекс состава $[\text{Cu}(3\text{-O}_2\text{Nbz})_2(\text{NA})(\text{H}_2\text{O})_2]$ имеет необычную структуру, образуя «супрамолекулярный димер», содержащий водородные связи между координированной водой и карбоксилатными группами [65].

Комплекс с дифеновой кислотой $[\text{Cu}(\text{DPA})(\text{NA})_2]$ термически устойчив и в растворе ДМФА ведет себя как неэлектролит, предложена его плоскоквадратная геометрическая структура [26].

Авторы [35, 38, 89] определили структуры комплексов $\text{Zn}(\text{NA})_2\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). Во всех случаях атом цинка координирован двумя галогенидными лигандами и двумя атомами азота никотинамидных лигандов в искаженной тетраэдрической координации, причем стабилизация структуры осуществляется за счет внутри- и межмолекулярных водородных связей и взаимодействий $\pi\pi$ и π кольцо.

В работе [42] проведено интересное сравнение тиоцианатных комплексов цинка и ртути(II) аналогичной стехиометрии. $[\text{M}(\text{SCN})_2(\text{NA})_2]$, содержащие монодентатный никотинамид, координированный через пиридиновый азот, тем не менее отличаются по строению: комплексы цинка мономерны, тогда как комплекс ртути содержит полимерные группировки $[\text{Hg}(\text{SCN})_2(\text{NA})]_n$, поскольку в цинковом комплексе тиоцианат связан с металлом только через атом азота, а в комплексе ртути содержатся монодентатные тиоцианатные группы, связанные с металлом через серу, наряду с мостиковыми, связанными через серу с одним атомом ртути, а через азот — с другим.

В мономерном комплексе $[\text{Zn}(\text{NA})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ион $\text{Zn}(\text{II})$ координирован двумя азотами пиридинового кольца и четырьмя молекулами воды

в слегка искаженном октаэдрическом окружении, а межмолекулярные O-H...O и N-H...O водородные связи образуют супрамолекулярную структуру [6].

Для комплекса $Zn(NA)_2(HCOO)_2(H_2O)_2$ методом РСА установлено, что мономерные комплексы расположены в центрах инверсии. Координационную сферу атома цинка составляют две формиатные группы, два монодентатных никотинамида и две молекулы воды. Молекулы в кристалле объединены системой водородных связей [90]. Комплекс пропионата цинка с никотинамидом $[Zn(NA)_2(C_3H_5O_2)_2]_2$ является димерным за счет пропионатных мостиков и кроме того содержит монодентатно связанный пропионат-анион [91].

Структура комплекса бензоата цинка с никотинамидом $[Zn_3(benz)_6(NA)_2]$ образована линейным массивом из трех атомов цинка. Центральный атом цинка связан мостиками с каждым из терминальных атомов цинка через три бензоатных лиганда [55], а структура комплекса п-гидроксициннамата (циннамат — $CH=CHC_6H_5COO$) цинка с никотинамидом мономерная, причем один из карбоксилатных кислородов п-гидроксициннамата является полу-координированным ($Zn-O = 2.549(2) \text{ \AA}$) [64].

Установлено, что в соединениях $Cr(NA)_2Cl_2(OH) \cdot 4H_2O$ и $Cr(NA)_3Br_3 \cdot 1.5H_2O$ никотинамид координирован монодентатно через атом азота гетероциклического кольца [3, 36].

Соединения $M(NA)_2Ni(CN)_4$ ($M = Mn, Co, Ni, Cu$) представляют собой комплексы гофмановского типа, где две молекулы никотинамида прикреплены к каркасу тетрацианоникелата(II) соответствующего металла [31]. Исследования методами ИК спектроскопии и молярной электропроводности показали, что комплексы $CoM(NCS)_4 \cdot 6NA$ ($M = Zn(II), Cd(II)$) являются ионными и тиоцианатные группы связаны с цинком или кадмием через азот, а кобальт находится в октаэдрическом окружении, что, очевидно, соответствует координационной формуле $[Co(NA)_6][M(NCS)_4]$ [92].

Если строение никотинамидных комплексов интересовало многих исследователей, то свойства их являются предметом намного меньшего количества публикаций. Среди свойств таких комплексов внимание привлекали прежде всего их термические свойства. Установлено, что комплекс $[Zn(NA)_2(H_2O)_4](NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ стабилен до 323 К, а выше 360 К он дегидратируется, теряя 6 молекул воды в одну ступень (360-438 К), энтальпия процесса составляет 62.6 ± 1.5 кДж/моль [6].

Для комплексов $Ni(NA)_2Cl_2 \cdot 2H_2O$, $Ni(NA)_3Br_2 \cdot 4H_2O$, $Ni(NA)_4I_2 \cdot 4H_2O$ и $Ni(NA)_4(NCS)_2 \cdot 2C_2H_5OH$ была изучена стехиометрия термического разложения. Нагревание сперва приводит к отщеплению молекул растворителя с образованием соответствующих десольватированных соединений. Молекулы никотинамида отщепляются в две стадии для галогенидных комплексов и в одну стадию для тиоцианатного [34].

При нагревании $Fe_2O(Clpr)_4(NA)_4 \cdot 4H_2O$ сначала отщепляются молекулы растворителя, а конечным продуктом термолиза является Fe_2O_3 [37]. Соединения меди(II) с галогенсалицилатами состава $Cu(5-XSal)_2(NA)(H_2O)$ ($X = Cl, Br, I$) при нагревании также сперва теряют молекулы воды, причем термическая устойчивость имеет следующий порядок: $Cu(5-BrSal)_2(NA)$

$(\text{H}_2\text{O}) = \text{Cu}(5\text{-ISal})_2(\text{NA})(\text{H}_2\text{O}) < \text{Cu}(5\text{-ClSal})_2(\text{NA})(\text{H}_2\text{O})$, а конечным продуктом термолита во всех случаях является CuO [60]. Для никотинамидных комплексов салицилатов цинка $\text{Zn}(\text{Sal})_2 \cdot (\text{NA})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, а также 4- и 5-хлорзамещенных салицилатов термическое разложение тоже начинается с потери молекул воды, а далее для безводного соединения отщепление молекулярного лиганда сопровождается разложением салицилат-аниона. Конечным продуктом термолита является оксид цинка [57–59].

Термогравиметрическое исследование комплексов $\text{Zn}(\text{NA})_2\text{X}_2$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) показало, что термолит сопровождается выделением ZnCl_2 или ZnBr_2 и свободного никотинамида [93].

Термическое разложение пропионатного, бутиратного и бромобутиратного комплексов цинка $\text{Zn}(\text{RCOO})_2 \cdot 2\text{NA}$ ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7, \text{CH}_2\text{Br}(\text{CH}_2)_2, \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHBr}$) представляет собой многостадийный процесс. При разложении пропионат-аниона образуются диэтилкетон и CO_2 . Конечный продукт разложения — оксид цинка, для бромобутиратных комплексов среди продуктов термолита обнаруживается бромид цинка [50–52].

Конечным продуктом термолита $\text{FeBr}_3(\text{NA})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ является FeO [37]. В случае *m*- и *p*-гидроксibenзоатов $\text{M}(\text{NA})_2(p\text{-hba})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ ($\text{M} = \text{Ni}(\text{II}), \text{Cu}(\text{II}), \text{Zn}(\text{II})$) конечными продуктами термолита являются соответствующие оксиды [63].

Методом ДТА установлено, что дегидратация $\text{Cu}(\text{NA-H})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ сопровождается изменением октаэдрической структуры до тетраэдрической [21].

Термогравиметрическое исследование валератных, бензоатных и фталатных комплексов никотинамида показало, что термическая устойчивость комплексов в зависимости от комплексообразователя убывает в ряду $\text{Fe}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+}$ независимо от аниона [23, 24], что позволяет предполагать, что, возможно, первой стадией термолита является разрушение связей металл — азот пиридинового кольца никотинамида. Бензоатные и фталатные комплексы разлагаются без плавления, тогда как для валератных присутствует эффект плавления, исключение составляет $\text{Ni}(\text{NA})_2(\text{Val})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, для которого, очевидно, первый эндоэффект соответствует потере недостаточно прочно связанной воды.

Комплексы $[\text{Cu}_2(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COO})_4(\text{NA})_2]$ ($n = 6\text{--}11$) могут представлять интерес для специалистов по жидким кристаллам. Для соединений с $n = 10, 11$ подтверждены переходы твердое — твердое, твердое — жидкокристаллическое и жидкокристаллическое — жидкая изотропная фаза методом РСА при различных температурах и поляризационной оптической микроскопии [54].

Соединения $\text{Cu}(\text{NA})\text{L}_n$ сильно флуоресцируют при УФ-облучении [39].

Для никотинамидных комплексов валератов и бензоатов 3d-металлов нами была изучена каталитическая активность в разложении пероксида водорода [94]. В зависимости от комплексообразователя каталитическая активность убывает в порядке: $\text{Co}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Fe}^{2+}$. За исключением соединений никеля, валератные соединения показывают большую каталитическую активность по сравнению с бензоатными, а при одинаковых металле и анионе в комплексах $\text{ML}_n(\text{RCOO})_2$ большую активность проявляют соединения с меньшими значениями n . Сравнение данных по каталитической активности ни-

котинамидных комплексов валератов и бензоатов 3d-металлов в разложении пероксида водорода с данными по термостабильности этих же соединений показывает, что в общем каталитическая активность и термостабильность антибатны. Отклонения от общих закономерностей для соединений никеля, скорее всего, обусловлены протеканием побочных реакций.

Комплексы с никотинамидом во многих случаях показывают биологическую активность, чему посвящен ряд публикаций. Комплекс $\text{Cu}(2\text{-MeSNic})_2(\text{NA})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2-MeSNic — 2-метилтионикотинат) является биологически активным, проявляет антимикробную активность, причем действует на грамположительные бактерии (*Staphylococcus aureus*) сильнее, чем на грамотрицательные (*Escherichia coli*). Установлено также, что он более влияет на биосинтез нуклеиновых кислот, нежели на биосинтез белков. Последнее установлено с помощью меченых ^{14}C аденина и лейцина: $\text{IC}_{50(\text{Ade})}$ 0.31 ммоль/л, $\text{IC}_{50(\text{Leu})}$ 9.94 ммоль/л. [67]. Кроме того, для данного медного комплекса характерна и противогрибковая активность [68].

Растворы комплексов $[\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{NA})]$ и $[\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{NA})_2]$ в воде или ДМСО проявляют фунгицидную активность: при концентрации $50 \cdot 10^{-3}$ моль/л они полностью останавливают рост мицелл, при концентрациях до $10 \cdot 10^{-3}$ моль/л фунгицидная активность ниже [47].

Комплексы $\text{Zn}(\text{RCOO})_2 \cdot 2\text{NA}$ ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$, C_3H_7 , $\text{CH}_2\text{Br}(\text{CH}_2)_2$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHBr}$) протестированы против бактерий и волокнистых грибов и показывают и антимикробную активность, и фунгистатический эффект по отношению к патогенам, а также пробиотическую активность по отношению к *Lactobacillus paracasei* [50–52].

Комплекс $\text{Cu}(\text{NA})_2(\text{Benz})_2$ был исследован на антимикробную активность и показал эффективность по отношению к ряду бактерий, дрожжеподобных и мицелиальных грибов [95].

Изучено влияние комплексов $\text{M}(\text{NA})_2\text{X}_2$ ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Cd}, \text{X} = \text{NCS}$ или ацетат) на уменьшение содержания хлорофилла в суспензиях *Chlorella vulgaris* и ингибирование фотосинтетического переноса электрона во фторопластах шпината. Ингибирующее влияние изученных соединений зависело как от природы центрального атома, так и от структуры лигандов. В общем, токсичность тиоцианатов выше, чем ацетатов, и больше для соединений кадмия по сравнению с аналогичными соединениями цинка. Сухая масса растений в присутствии исследованных комплексов в концентрации 100 ммоль/л показывала уменьшение по сравнению с контрольными образцами. Металл аккумулировался главным образом в корнях. В общем, применение ацетатных соединений приводит к большей величине аккумуляции металла на сухую массу органов растения. Содержание жизненно необходимых металлов меди и марганца оказывается ниже при обработке растений тиоцианатным комплексом цинка по сравнению с аналогичным ацетатным комплексом. Токсическое влияние $\text{M}(\text{NA})_2\text{X}_2$ может быть вызвано обменом их лигандов на потенциальные биотические S-, O-, N-донорные лиганды, встречающиеся в клетках растений [43].

Для комплекса ZnL_2Cl_2 была изучена липотропная активность [96]. На основе комплексного соединения кобальт — никотинамид — глутатион ($\text{Co} : \text{L} = 1 : 2$) получают фактор переносимости глюкозы [97].

Литература

1. *Köse D. A., Necefoğlu H.* Synthesis and characterization of *bis*(nicotinamide) *m*-hydroxybenzoate complexes of Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) // *J. of Thermal Analysis and Calorimetry: An International Forum for Thermal Studies.* — 2008. — Vol. 93, № 2. — P. 509–514.
2. Химическая энциклопедия. Т. 3. — М.: Научное изд-во «Большая Российская энциклопедия», 1992. — С. 239, 248.
3. *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.
4. *Машковский М. Д.* Лекарственные средства: в 2-х т. Т. 2. — М.: Изд-во «Новая волна», 2000. — С. 88.
5. *Кристаллическая и молекулярная структура бис(формiato)-бис(амидоникотинато)-ацво меди(II)* / А. С. Анцышкіна, М. А. Порай-Кошиц, М. Гандлович, М. Дунай-Юрчо, Г. Г. Садиков, Г. В. Цинцадзе // *Коорд. химия.* — 1979. — Т. 5, № 11. — С. 1716–1722.
6. *Dziewulska-Kulaczewska A., Mazur L., Ferenc W.* Thermal, spectroscopic and structural studies of zinc(II) complex with nicotinamide // *J. of Thermal Analysis and Calorimetry: An International Forum for Thermal Studies.* — 2009. — Vol. 96, №1. — P. 255–260.
7. *Азизов М. А., Ибатов С., Хакимов Х. Х.* О взаимодействии никотиновой кислоты и ее амида с галогенидами цинка // *Тр. Ташкентск. фармацевт. ин-та.* — 1962. — Т. 3. — С. 383–389.
8. *Vajpai S. K., Misra K. K., Agarwal D. K.* Screening of metal complexes for biological activity. Part V. Synthesis and biological studies on zinc(II) complexes with various amides // *J. Indian Chem Soc.* — 1984. — Vol. 61, № 1. — P. 82–84.
9. *Кристаллическая структура катенасукцинатодиаквадиникотинамидкобальт-дигидрата* / Т. А. Азизов, Х. Т. Шарипов, Н. А. Парпиев, З. Каримов, М. М. Аскарлов, А. Б. Худояров // *Ж. неорган. химии.* — 1991. — Т. 36, № 7. — С. 1722–1724.
10. *Ганиев А., Мухтаров Р.* О некоторых комплексных соединениях трехвалентного кобальта с амидникотином // *Докл. АН УзССР.* — 1962. — № 4. — С. 16–18.
11. *Eckberg R. P., Hatfield W. E.* Magnetic properties of polymeric dihalogenodi(nicotinamide)- and dihalogenodi(isonicotinamide)-copper(II) complexes // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* — 1975. — № 13. — P. 1364–1367.
12. *Das R. K., Roy P. C.* Cadmium(II) and copper(II) complexes with some bidentate ligands // *J. Indian Chem. Soc.* — 1989. — Vol. 66, № 5. — P. 332–333.
13. *Ahuja I. S., Sriramulu R., Singh R.* Complexes of Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) & Ag(I) nitrates with nicotinic acid & related ligands // *Indian J. Chem.* — 1980. — Vol. A19, № 9. — P. 909–912.
14. *Ahuja I. S., Singh R.* Preparation and characterization of copper(II) nitrate complexes with nicotinic acid and related ligands // *Curr. Sci. (India).* — 1980. — Vol. 49, № 23. — P. 902–906.
15. *Координационные соединения меди(II) и цинка с амидом никотиновой кислоты* / М. М. Азизов, Н. А. Парпиев, А. Кушақбаев, А. А. Шабилалов // *Докл. АН УзССР.* — 1978. — № 2. — С. 40–41.
16. *Колемательные спектры формиато- и ацетатокомплексов металлов с амидом никотиновой кислоты* / А. Ю. Цивадзе, Г. В. Цинцадзе, Ю. Я. Харитонов, Л. В. Гвердцители // *Ж. неорган. химии.* — 1978. — Т. 23, № 2. — С. 447–453.
17. *Азизов М. А., Хамраев А. Д., Хакимов Х. Х.* О комплексных соединениях никотиновой кислоты и ее амида с галогенидами соединениями марганца // *Узб. хим. ж.* — 1963. — № 4. — С. 32–34.
18. *Ahuja I. S.* Manganese(II) chloride & thiocyanate complexes with some potentially bidentate ligands // *Indian J. Chem.* — 1983. — Vol. A22, № 3. — P. 262–264.
19. *Азизов М. А., Хакимова К. С.* О комплексных соединениях галогенидных солей никеля с никотиновой кислотой и ее амидом // *Тр. Ташкентск. фармацевт. ин-та.* — 1962. — Т. 3. — С. 364–369.
20. *Азизов М. А., Мартынова К. С.* О взаимодействии амида никотиновой кислоты с хлористым железом // *Докл. АН УзССР.* — 1953. — № 10. — С. 31–33.
21. *Khadikar P. V.* Thermal studies on copper(II) chelates of some O-/N-donor ligands // *Thermochim. Acta.* — 1988. — № 124. — P. 371–384.
22. *Mukherjee R. N., Venkateshan M. S.* Imidazole and nicotinamide adducts of cobalt(II) and nickel(II) dithiophosphinates // *J. Inorg. and Nucl. Chem.* — 1976. — Vol. 38, № 4. — P. 917–919.
23. *Координационные соединения фталатов 3d-металлов с никотинамидом* / Т. В. Кошкарова, И. С. Гриценко, И. В. Стоянова, С. Э. Самбурский // *Ж. общ. химии.* — 2009. — Т. 79, № 6. — С. 1003v1010.
24. *Кошкарова Т. В., Гриценко И. С., Стоянова И. В.* Координационные соединения валератов и бензоатов 3d-металлов с никотинамидом // *Ж. общ. химии.* — 2007. — Т. 77, № 9. — С. 1564–1571.

25. Батыр Д. Г., Балан В. Т., Марченко Г. Н. Аддукты гетероциклических аминов к бис-β-дикетонатам 3d-элементов // Изв. АН МолдССР. Сер. биол. и хим. н. — 1973. — № 1. — С. 61–72.
26. Maurya R. C., Sharma P., Sutradhar D. Synthesis, magnetic, and spectral studies of some mixed-ligand complexes of copper(II) involving diphenic acid and pyridine or aniline derivatives // Synth. and React. Inorg. and Metal-Org. Chem. — 2003. — Vol. 33, № 4. — P. 669–682.
27. Цинцадзе Г. В., Шавтааладзе М. В., Цивадзе А. Ю. Изоцианатокомплексы кобальта(II) и никеля(II) с амидами пиридинкарбоновых кислот // Коорд. химия. — 1990. — Т. 16, № 12. — С. 1666–1670.
28. Kitanovski N., Pevec A., Kozlevčar B. Copper(II) coordination compounds with ferulic acid // Polyhedron, In Press, Accepted Manuscript, Available online 3 August 2009
29. Zhou Bao-xue, ZhounDing, Cai Wei-min. Синтез и наблюдение морфологии посредством электронной микроскопии никотинамидных комплексов // J. Harbin Inst. Technol. — 2003. — Vol. 35, № 2. — P. 176–179.
30. Synthesis and spectroscopic studies of the nicotinamide adducts of cobalt(II), nickel(II) and zinc(II) chlorides / S. Çakir, E. Biçer, H. İçbudak, P. Naumov, H. Korkmaz, O. Çakir // Pol. J. Chem. — 2001. — Vol. 75, № 3. — P. 371–377.
31. Bayar S., Ataç A., Yurdakul Ş. Coordination behaviour of nicotinamide: an infrared spectroscopic study // J. of Molecular Structure. — 2003. — Vol. 655, № 1. — P. 163–170.
32. Allan J. R., Baird N. D., Kassyk A. L. Some first row transition metal complexes of nicotinamide and nicotinic acid // J. of Thermal Analysis and Calorimetry. — 1979. — Vol. 16, № 1. — P. 79–90.
33. Vegas A., Pérez-Salazar A., Silió F. Trans-Tetraaquabis(nicotinamide)-cobalt(II) dichloride dehydrate // Acta crystallogr. — 1981. — Vol. B37, № 10. — P. 1916–1918.
34. Jóna E., Sirota A., Simon P., Kubranová M. Thermochemical investigation of nickel(II) — nicotinamide — solvent interactions in solid halogeno and thiocyanato complexes // Thermochim. Acta. — 1995. — Vol. 258. — P. 161–173.
35. Structural features of dibromobis(nicotinamide)zinc(II) complex / E. Şahin, S. de, A. Ataç, Ş. Yurdakul // J. of Molecular Structure. — 2002. — Vol. 616, № 1-3. — P. 253–258.
36. Структурные и биологические особенности координационных соединений хрома(III) с амидами пиридинкарбоновых кислот / Н. Н. Борисова, А. А. Шабилалов, Н. Д. Садыкова, Х. Усманов, Б. И. Иоханбеков // Химия, технол. и фармакол. физиол. актив. веществ. — Ташкент, 1988. — С. 26–29.
37. Thermoanalytical and IR-spectral investigation of Fe(III) complexes with nicotinamide / S. C. Mojumdar, I. Ondrejková, L. Nevidanská, M. Melník // J. of Analytical and Applied Pyrolysis. — 2002. — Vol. 64, № 1. — P. 59–69.
38. Synthesis, spectroscopic and structural investigation of ZnI₂(nicotinamide)₂, ZnI₂(isonicotinamide)₂ and [Zn(H₂O)₂(picolinamide)₂]₂ / H. Paşaoğlu, S. Güven, Z. Heren, O. Büyükgüngör // J. of Molecular Structure. — 2006. — Vol. 794, № 1-3. — P. 270–276.
39. Hardt H. D., Gechnizdjani H. Über fluoreszierende Verbindungen von Kupfer(I)-jodid mit aromatischen Stickstoffbasen // Z. anorg. und allg. Chem. — 1973. — B. 397, № 1. — S. 16–22.
40. Псевдооалогенидные комплексы металлов с амидом никотиновой кислоты / А. Ю. Цивадзе, Г. В. Цинцадзе, Н. П. Гонгадзе, Ю. Я. Харитонов // Коорд. химия. — 1975. — Т. 1, № 9. — С. 1221–1228.
41. Строение комплекса диизотиоцианато-диаквадиникотинамида кобальта(II) / Г. В. Цинцадзе, З. О. Джавахишвили, И. Р. Амирасланов, А. Н. Квиташвили // Сообщ. АН ГрузССР. — 1979. — Т. 93, № 1. — С. 57–60.
42. Synthesis, spectroscopic and structural investigation of Zn(NCS)₂(nicotinamide)₂ and [Hg(SCN)₂(nicotinamide)_n] / M. Đaković, Z. Popović, G. Giester, M. Rajić-Linarić // Polyhedron. — 2008. — Vol. 27, № 1. — P. 465–472.
43. Effects of Cd(II) and Zn(II) complexes with bioactive ligands on some photosynthesizing organisms / K. Král'ová, E. Masarovičová, J. Lešíková, I. Ondrejková // Chemical Papers. — 2006. — Vol. 60, № 2. — P. 149–153.
44. Craciunescu D., Ben-Bassar A.H.I. Transition metal complexes containing ligands of farmacological interest // Bull. Soc. chim. belg. — 1972. — Vol. 81, № 3-4. — P. 307–310.
45. Dziejulska-Kulaczkowska A., Mazur L., Ferenc W. Thermal, spectroscopic and structural studies of zinc(II) complex with nicotinamide // J. of Thermal Analysis and Calorimetry: An International Forum for Thermal Studies. — 2009. — Vol. 96, № 1. — P. 255–260.
46. Худайбердыев Э. Х., Алявия М. К., Садыкова М. С. Координационные соединения трехвалентного железа с амидами кислот, производными фенола и анилина // Узб. хим. ж. — 1982. — № 5. — С. 3–5.
47. Complexes of copper (II) acetate with nicotinamide: preparation, characterization and fungicidal activity; crystal structures of [Cu₂(O₂CCH₃)₂(nia)] and [Cu₂(O₂CCH₃)₂(nia)₂] / B. Kozlevčar, I. Leban, I. Turel, P. Šegedin, M. Petric, F. Pohleven, A. J. P. White, D. J. Williams, J. Sieler // Polyhedron. — 1999. — Vol. 18, № 5. — P. 755–762.

48. *Effects of Cd(II) and Zn(II) complexes with bioactive ligands on some photosynthesizing organisms* / K. Král'ová, E. Masarovičová, J. Lešíková, I. Ondrejkočičová // *Chemical Papers*. — 2006. — Vol. 60, № 2. — P. 149–153.
49. *Synthesis and characterization of nicotinamide complexes of copper(II) halogeno-carboxylates* / M. Melník, C.E. Holloway, D. Mrozinska, J. Mrozinski // *Bull. Pol. Acad. Sci. Chem.* — 1992. — Vol. 40, № 2. — P. 169–174.
50. *Thermal properties of zinc butyrate complex compounds* / K. Györyová, V. Balek, B. H. Behrens, A. Matuschek, A. Kettrup // *J. of Thermal Analysis and Calorimetry: An International Forum for Thermal Studies*. — 1997. — Vol. 48, № 6. — P. 1263–1271.
51. *Biological and physicochemical study of zinc(II) propionate complexes with N-donor heterocyclic ligands* / K. Györyová, E. Szunyogová, J. Kovářová, D. Hudecová, D. Mudroňová, E. Juhászová // *J. of Thermal Analysis and Calorimetry: An International Forum for Thermal Studies*. — 2003. — Vol. 72, № 2. — P. 587–596.
52. *Thermal Behaviour of New Zinc(II) Bromobutyrate Complex Compounds* / K. Györyová, J. Kovářová, M. Melník, E. Andogová // *J. of Thermal Analysis and Calorimetry: An International Forum for Thermal Studies*. — 1999. — Vol. 56, № 2. — P. 503–511.
53. *Thermoanalytical and IR-spectral investigation of Fe(III) complexes with nicotinamide* / S. C. Mojumdar, I. Ondrejkočičová, L. Nevidanská, M. Melník // *J. of Analytical and Applied Pyrolysis*. — 2002. — Vol. 64, № 1. — P. 59–69.
54. *Petriček S., Kozlevčar B. Thermal characteristics of fatty acid copper(II) carboxylate complexes with nicotinamide and diethylnicotinamide ligands* // *Thermochim. Acta*. — 2002. — Vol. 386, № 1. — P. 59–64.
55. *Preparation, characterisation and crystal structure of two zinc(II) benzoate complexes with pyridine-based ligands nicotinamide and methyl-3-pyridylcarbamate* / V. Zeleňák, M. Sabo, W. Massa, P. Llewellyn // *Inorg. Chim. Acta*. — 2004. — Vol. 357, № 7. — P. 2049–2059.
56. *One-Dimensional Cobalt(II) and Zinc(II) Succinato Coordination Polymers with Nicotinamide: Synthesis, Structural, Spectroscopic, Fluorescent and Thermal Properties* / S. Demir, V.T. Yilmaz, F. Yilmaz, O. Buyukgungor // *J. of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*. — 2009. — Vol. 19, № 3. — P. 342–347.
57. *Györyová K., Chomič J., Kováčová J. Thermal behaviour of zinc(II) 5-chlorosalicylate complex compounds* // *J. of Thermal Analysis and Calorimetry: An International Forum for Thermal Studies*. — 2005. — Vol. 80, № 2. — P. 375–380.
58. *Thermal study of zinc(II) 4-chlorosalicylate complex compounds with bioactive ligands* / K. Györyová, J. Chomič, E. Szunyogová, L. Piknová, V. Zeleňák, Z. Vargová // *J. of Thermal Analysis and Calorimetry: An International Forum for Thermal Studies*. — 2006. — Vol. 84, № 3. — P. 727–732.
59. *Thermal study of zinc(II) salicylate complex compounds with bioactive ligands* / J. Chomič, K. Györyová, E. Szunyogová, J. Kovářová // *J. of Thermal Analysis and Calorimetry: An International Forum for Thermal Studies*. — 2004. — Vol. 76, № 1. — P. 33–41.
60. *Thermal and spectral properties of Cu(II)-5-halogenosalicylates with or without nicotinamide* / S.C. Mojumdar, L. Martiška, D. Valigura, M. Melník // *J. of Thermal Analysis and Calorimetry: An International Forum for Thermal Studies*. — 2005. — Vol. 81, № 1. — P. 243–250.
61. *Köse D.A., Necefoglu H. Synthesis and characterization of bis(nicotinamide) m-hydroxybenzoate complexes of Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II)* // *J. of Thermal Analysis and Calorimetry: An International Forum for Thermal Studies*. — 2008. — Vol. 93, № 2. — P. 509–514.
62. *Köse D.A. Synthesis and characterization of bis(nicotinamide) m-hydroxybenzoate complexes of Co(II), Ni(II), Cu(II), and Zn(II)* // *Журн. неорган. химии*. — 2007. — Т. 52, № 9. — С. 1384–1390.
63. *Bis(nicotinamide) and bis(N,N-diethyl nicotinamide) p-hydroxybenzoate complexes of Ni(II), Cu(II) and Zn(II)* / H. Icbudak, Z. Heren, D. Ali Kose, H. Necefoglu // *J. of Thermal Analysis and Calorimetry: An International Forum for Thermal Studies*. — 2004. — Vol. 76, № 3. — P. 837–851.
64. *Zeleňák V., Čisarová I., Llewellyn P. Diversity of carboxylate coordination in two novel zinc(II) cinnamate complexes* // *Inorg. Chem. Commun.* — 2007. — Vol. 10, № 1. — P. 27–32.
65. *Supramolecular dimer formation through hydrogen bond extensions of carboxylate ligands — Path for magnetic exchange* / Z. Vasková, J. Moncol, M. Korabik, D. Valigura, J. Švorec, T. Lis, M. Valko, M. Melník // *Polyhedron*, In Press, Corrected Proof, Available online 27 June 2009.
66. *Cobalt dipicolinate complexes with nicotinamide and isonicotinamide ligands: Syntheses, crystal structures, spectroscopic, thermal and voltammetric studies* / İ. Uçar, A. Bulut, A. Karadağ, C. Kazak // *J. of Molecular Structure*. — 2007. — Vol. 837, № 1–3. — P. 38–42.
67. *Copper complexes with bioactive ligands, Part I — Antimicrobial activity* / B. Dudová, D. Hudecová, R. Pokorný, M. Mikulášová, M. Palicová, P. Segla, M. Melník // *Folia Microbiologica*. — 2001. — Vol. 46, № 5. — P. 379–384.

68. Copper complexes with bioactive ligands. Part II—Antifungal activity / B. Dudová, D. Hudecová, R. Pokorný, M. Mičková, M. Palicová, P. Segl'a, M. Melnik // *Folia Microbiologica*. — 2002. — Vol. 47, № 3. — P. 225–229.
69. Çakir S., Bulut I., Aoki K. Crystal structures of mixed ligand complexes containing saccharinate and nicotinamide: $[\text{Cu}(\text{saccharinato})_2(\text{nicotinamide})(\text{H}_2\text{O})] \cdot (\text{H}_2\text{O})$ and $\text{M}(\text{nicotinamide})_2(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot (\text{saccharinate})_2$ ($\text{M} = \text{Ni}^{2+}, \text{Co}^{2+}$) // *J. of Chem. Crystallography*. — 2003. — Vol. 33, № 11. — P. 875–884.
70. Synthesis, structure and magnetic properties of a chromium(III)-nicotinamide complex $[\text{Cr}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_6(\text{na})_3]^{+}$ ($\text{na} = \text{nicotinamide}$) / R.L. Lieberman, A. Bino, N.Mirsky, D.A. Summers, R. C. Thompson // *Inorg. Chim. Acta*. — 2000. — Vol. 297, № 1–2. — P. 1–5.
71. Singh P. P., Yadav S. P. Synthesis and structural studies of $\text{Co}[\text{Ag}(\text{SCN})_2]_2$ and its complexes with lewis bases // *J. Inorg. and Nucl. Chem.* — 1978. — Vol. 40, № 11. — P. 1881–1884.
72. Singh P.P., Khan S.A., Pandey J.P. Structure of $\text{Ni}[\text{Ag}(\text{SCN})_2]_2$ diox and its derivatives // *Can. J. Chem.* — 1979. — Vol. 57, № 23. — P. 3061–3064.
73. Singh P. P., Yadav D. D. S. Synthesis and structural studies of $\text{Co}[\text{Cu}(\text{SCN})_2]_2$ and its complexes with lewis bases. II. // *J. Inorg. and Nucl. Chem.* — 1979. — Vol. 41, № 8. — P. 1105–1109.
74. Mixed thiocyanate complexes of nickel(II) & M(I); M(I) = Cu(I) or Tl(I) / P. P. Singh, S. A. Khan, R. C. Verma, D. D. S. Yadav // *Indian J. Chem.* — 1980. — Vol. A19, № 10. — P. 994–997.
75. Singh P. P., Verma R. C., Singh G.S. Trinuclear mixed thiocyanato selenocyanato complexes of cobalt(II) & thallium(I) // *Indian J. Chem.* — 1982. — Vol. A21, № 4. — P. 431–433.
76. Singh P. P., Khan S. A., Khan M. U. Synthesis and structural studies of some mixed ligand bimetallic tetrathiocyanato complexes // *J. Indian Chem. Soc.* — 1982. — Vol. 59, № 1. — P. 35–39.
77. Chand P. R., Harish A., Chadha S. L. Complexes of nicotinamide with metal halides // *Inorg. and Nucl. Chem Lett.* — 1970. — Vol. 6, № 5. — P. 469–473.
78. Ho-Hsiang Wei, Lee-Chung Men. Mössbauer spectra of bidentate and monodentate carbonyl-substituted pyridine complexes of iron(II) dichlorides // *J. of Inorg. and Nucl. Chem.* — 1978. — Vol. 40, № 2. — P. 221–224.
79. Кристаллическая структура дигидрата диацетата бис-(никотинамидо)тетрааквокобальта(II) / М. М. Мацаберидзе, А. С. Бацанов, Р. Г. Герр, Ю. Т. Стручков, Г. В. Цинцадзе // *Коорд. химия*. — 1985. — Т. 11, № 3. — С. 411–416.
80. Кристаллическая и молекулярная структура аддукта ацетата меди(II) с амидом никотиновой кислоты / Г. В. Цинцадзе, Р. А. Кигурадзе, А. Н. Шнулин, Х. С. Мамедов // *Ж. структур. химии*. — 1984. — Т. 25, № 6. — С. 82–87.
81. Синтез и кристаллическая структура аддукта валерата меди(II) с никотинамидом / А. С. Анцышкіна, Т. В. Кокшарова, Г. Г. Садиков, И. С. Гриценко, В. С. Сергиенко, О. А. Егорова // *Ж. неорган. химии*. — 2006. — Т. 51, № 6. — С. 972–978.
82. Синтез и кристаллическая структура дивалерато-бис(никотинамид)меди(II) / А. С. Анцышкіна, Г. Г. Садиков, Т. В. Кокшарова, И. С. Гриценко, В. С. Сергиенко // *Ж. неорган. химии*. — 2006. — Т. 51, № 10. — С. 1671–1676.
83. Синтез и кристаллическая структура гемигидрата катена-бис(никотинамид)аква(μ-фталато)меди(II) / Г. Г. Садиков, Т. В. Кокшарова, А. С. Анцышкіна, И. С. Гриценко, В. С. Сергиенко // *Кристаллография*. — 2008. — Т. 53, № 4. — С. 668–675.
84. Синтез и кристаллическая структура комплекса $[\text{Co}_2(\text{Никотинамид})_4(\text{C}_4\text{H}_3\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})]$ / Г. Г. Садиков, А. С. Анцышкіна, Т. В. Кокшарова, И. С. Гриценко, В. С. Сергиенко // *Кристаллография*. — 2007. — Т. 52, № 5. — С. 847–853.
85. Синтез, кристаллическая и молекулярная структура дигидрата фталата тетрааквабис(никотинамид)кобальта(II) / А. С. Анцышкіна, Г. Г. Садиков, Т. В. Кокшарова, И. С. Гриценко, В. С. Сергиенко // *Ж. неорган. химии*. — 2009. — Т. 54, № 8. — С. 1379–1384.
86. Синтез и кристаллическая структура дибензоатодиаква-бис(никотинамид)никеля(II) / Т. В. Кокшарова, Г. Г. Садиков, А. С. Анцышкіна, И. С. Гриценко, В. С. Сергиенко, О. А. Егорова // *Ж. неорган. химии*. — 2006. — Т. 51, № 6. — С. 966–971.
87. Synthesis and spectroscopic studies of novel Cu(II), Co(II), Ni(II) and Zn(II) mixed ligand complexes with saccharin and nicotinamide / S. Çakir, Bulut, P. Naumov, E. Biçer, O. Çakir // *J. of Molecular Structure*. — 2001. — Vol. 560, № 1-3. — P. 1–7.
88. Synthesis, spectral and magnetical characterization of monomeric $[\text{Cu}(\text{2-NO}_2\text{bz})_2(\text{nia})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ and structural analysis of similar $[\text{Cu}(\text{RCOO})_2(\text{L-N})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ complexes / P. Stachová, M. Melnik, M. Korabik, J. Mrozinski, M. Koman, T. Glowiak, D. Valigura // *Inorg. Chim. Acta*. — 2007. — Vol. 360, № 5. — P. 1517–1522.
89. Ide S., Ataç A., Yurdakul S. Spectroscopic and structural studies on dichlorobis(nicotinamide)zinc(II) // *J. Mol. Struct.* — 2002. — Vol. 605, № 1. — P. 103–107.

90. Рентгеноструктурное исследование диформиатодиакво-бис-(никотинамид)цинка $Zn(HCOO)_2(H_2O)_2(АНК)_2$ / Л. Х. Миначева, Т. С. Ходашова, М. А. Порай-Кошиц, Г. Г. Садиков, Л. А. Бутман, В. Г. Сахарова, Г. В. Цинцадзе // Коорд. химия. — 1979. — Т. 5, № 12. — С. 1889–1895.
91. Dimeric Bis(μ -propionato-O:O)-bis(nicotinamide-N)(propionato-O)zinc(II) / J. Skorsepa, K. Gyögyová, M. Melnik, K. Smolander, M. Ahlgrèn // Acta crystallogr. C. — 1995. — Vol. 51, № 6. — P. 1069–1071.
92. Singh P. P., Khan S. A. Synthesis and structural studies of some tetrathiocyanate complexes with substituted pyridines as lewis bases // Inorg. Chim. Acta. — 1975. — Vol. 14. — P. 143–149.
93. Synthesis and Thermal Behaviour of New Zinc Halogeno Complex Compounds with Phenazone and Nicotinamide / K. Gyögyová, V. Balek, M. Melnik, F. A. Nour El-Dien // J. of Thermal Analysis and Calorimetry: An International Forum for Thermal Studies. — 1998. — Vol. 53, № 2. — P. 577–584.
94. Кокшарова Т. В., Гриценко И. С. Каталитическая активность никотинамидных комплексов валератов и бензоатов 3d-металлов в разложении пероксида водорода. Вісник Одеського національного університету. — 2008. — Т. 13, вип. 2. Хімія. — С. 138–142.
95. Пат. на корисну модель 41951 Україна. Антисептичний препарат / М. О. Баранов, І. С. Гриценко, О. О. Каганець, Т. В. Кокшарова; Одеський національний університет імені І. І. Мечникова. — Заявл. 10.03.2009. Номер заявки у 2009 02049. Зареєстр. 10.06.2009.
96. Синтез, строение и гипополидеммическая активность координационных соединений цинка / З. Салиходжаев, А. А. Шабилалов, А. Н. Юнусходжаев, Ф. Х. Сейфуллин, Н. Д. Садыкова // Хим.-фармац. ж. — 1989. — Т. 23, № 3. — С. 296–299.
97. Франц. заявка № 2433340. Nouveau facteur de tolérance du glucose constitué par un complexe cobalt/nicotinamide/glutathion et son procédé de preparation / Silio F. — Заявл. 26.07.79, № 7919291, опубл. 14.03.80.

Т. В. Кокшарова, І. С. Гриценко, С. В. Курандо, Т. В. Мандзій

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

КООРДИНАЦІЙНІ СПОЛУКИ 3d-МЕТАЛІВ З НІКОТИНАМІДОМ

Резюме

В огляді проілюстровані різні аспекти хімії координаційних сполук нікотинамідів з 3d-металами: методи синтезу, склад, будова, фізико-хімічні властивості, біологічна активність.

Ключові слова: нікотинамід, координаційні сполуки, 3d-метали.

T. V. Koksharova, I.S. Gritsenko, S.V. Kurando, T.V. Mandziy

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

3d-METAL NICOTINAMIDE COMPLEXES

Summary

The various aspects of the 3d-metal nicotinamide complexes chemistry such as synthetic procedures, composition, structure, physicochemical properties, biological activity — have been illustrated in this review.

Key words: nicotinamide, complexes, 3d-metals.

УДК 547.1:541.6

В. Е. Кузьмин^{1,2}, А. В. Ляховский², А. Г. Артеменко²¹Одесский Национальный Университет имени И. И. Мечникова,
кафедра органической химии, ул. Дворянская 2, Одесса, 65082, Украина²Физико-химический институт им. А. В. Богатского НАН Украины
Люстдорфская дорога 86, г. Одесса, 65080, Украина,
E-mail: 1dqsar@rambler.ru

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ЦИРКУЛЯРНЫХ МОДЕЛЕЙ МОЛЕКУЛ ПРИ РЕШЕНИИ ЗАДАЧ QSAR

Предложен новый метод генерации структурных параметров для решения задач QSAR на основе циркулярных моделей молекул. Метод позволяет формировать структурные параметры адекватно описывающие особенности молекулярной структуры. Продемонстрирована эффективность разработанного подхода на примере QSAR анализа ингибиторов ангиотензинпреобразующего энзима.

Ключевые слова: QSAR, молекулярные дескрипторы, гармонический анализ, циркулярные модели молекул.

В настоящее время исследования в области количественных соотношений между структурой и свойствами органических соединений (QSAR¹/QSPR) являются неотъемлемой частью работ, связанных с поиском новых веществ с комплексом полезных свойств. Это объясняется в первую очередь тем, что выявление количественных зависимостей «структура-свойство» экономит время и ресурсы при конструировании новых высокоэффективных препаратов материалов и реагентов.

Современные QSAR методы различаются в основном способом генерации дескрипторов на основе различных уровней детализации молекулярной структуры (1D–4D) и алгоритмов математического описания связи «структура–активность» [1].

Введение

Ранее для описания и оценки структурного подобия циклических структур был предложен метод, в котором структурные параметры, оценивались на основе гармонического анализа их геометрических характеристик [2]. Впервые аналогичные параметры были предложены Кремером и Поплом, затем усовершенствованы Зефириным и Палюлиным [3]. Указанные параметры достаточно хорошо зарекомендовали себя для описания и анализа подобия/различия циклических структур [2].

В настоящей работе мы попытались расширить возможности таких подходов для описания химических структур произвольной топологии. В этой

¹ QSAR/QSPR — quantitative structure activity (property) relationship, количественная связь структура-активность (свойство)

связи было необходимо разработать процедуру для представления различных молекулярных структур в виде циркулярных (циклических) моделей. Для решения этой задачи необходимо найти однозначный способ циклического обхода атомов исследуемых структур произвольного строения. Основная идея предлагаемого подхода заключается в поиске циклического маршрута минимальной длины для всех вершин молекулярного графа. Фактически, речь идет о решении «задачи коммивояжера» на молекулярном графе. Для ее реализации предлагается использовать модифицированный метод ветвей и границ [4]. Таким образом, для построения циркулярной модели молекулы предлагается следующий алгоритм (см. рис.).

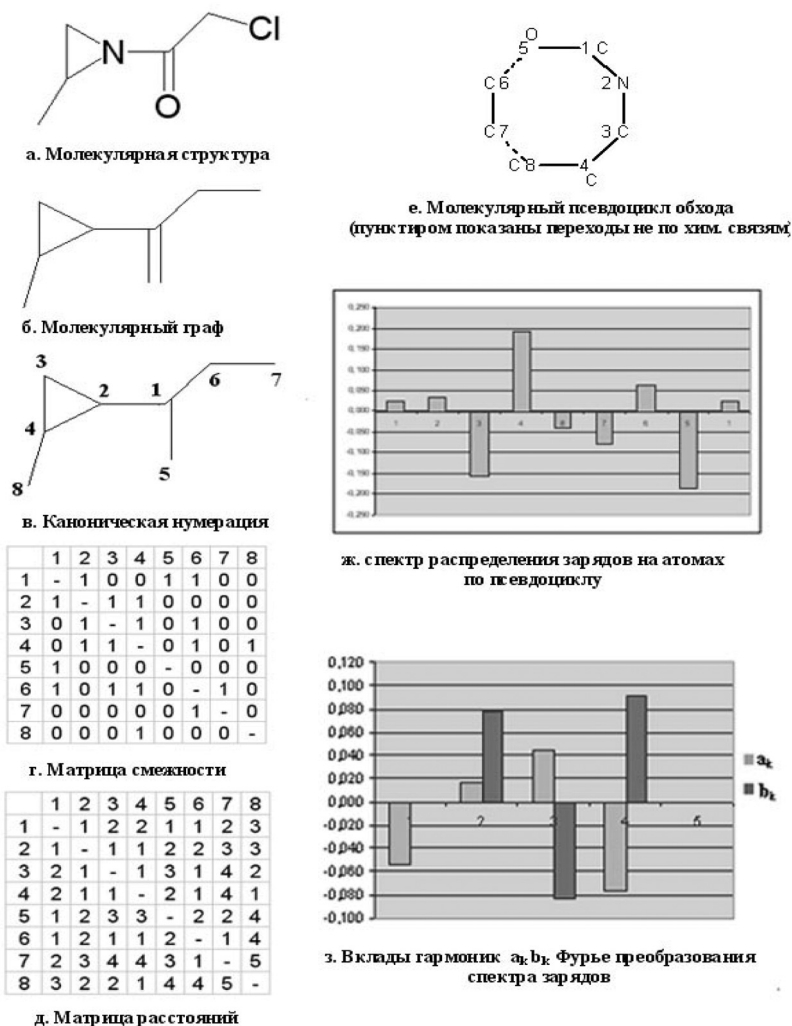


Рис. Схема построения циркулярной модели молекулярной структуры на примере 2-хлор-1-(2-метил-азиридин-1-ил)-этанона

1. Стандартная процедура представления структурной формулы соединения в виде молекулярного графа [5] (см. рис. 1 а и б).

2. Поскольку алгоритм метода ветвей и границ не всегда дает однозначное решение, особенно в случаях наличия вырожденных маршрутов, то для снятия вырождения предлагается использовать каноническую нумерацию атомов, однозначно привязанную к молекулярной структуре (рис. 1 в). Для получения такой нумерации необходим расчет информационных потенциалов на атомах [6].

3. В качестве входной информации метода ветвей и границ используются матрица смежности и матрица расстояний молекулярного графа (см. рис. 1 г, 1 д). Результирующий «псевдоцикл» минимального размера формируется последовательным редуцированием матрицы расстояний [4]. На данном этапе строится циркулярная модель молекулярной структуры (см. рис 1 е), которая определяет пространство дескрипторов для решения задач QSAR.

4. На этом этапе формируются спектры распределения различных свойств атомов по полученному ранее псевдоциклу (см. рис. 1 ж). Используются характеристики атомов, которые могут существенно влиять на проявление изучаемого комплекса свойств веществ (например, заряды на атомах, липофильность и др.)

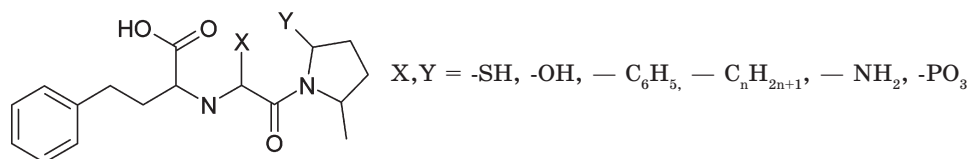
5. Дескрипторами QSAR моделей, являются значения величин гармоник Фурье анализа спектров распределения атомных свойств полученных на этапе 4 (см. рис. 1 з). Гармонический анализ функций распределения структурных параметров по «псевдоциклу» позволяет отразить структурные особенности молекул: от отдельных фрагментов (высокочастотные гармоники) до целой молекулы (низкочастотные гармоники). Для каждой молекулы, представленной рядом молекулярных спектров, разложение выполняется по соотношениям:

$$p(i) = \frac{a_0}{2} + \sum_{k=1}^{M-1} (a_k \cos[2\pi k(i-1)/N] + b_k \sin[2\pi k(i-1)/N]) + \frac{a_{N/2}}{2} \cos[\pi(i-1)],$$

$$\text{где } a_k = \frac{2}{N} \cdot \sum_{i=1}^N P_i \cdot \cos\left(\frac{2\pi \cdot k \cdot (i-1)}{N}\right), \quad b_k = \frac{2}{N} \cdot \sum_{i=1}^N P_i \cdot \sin\left(\frac{2\pi \cdot k \cdot (i-1)}{N}\right)$$

a_k и b_k — коэффициенты, отражающие соответствующие вклады косинусоидальных и синусоидальных гармоник вышеупомянутого спектра распределения свойств; N — общее количество структурных параметров; $M = \text{int}(N-1)/2$ — общее количество гармоник; P_i — значение i -го структурного параметра для молекулы; k — номер гармоники. По существу, a_k и b_k — дескрипторы QSAR моделей.

Для оценки эффективности разработанного подхода и сравнения его с другими методами QSAR нами была решена задача анализа связи между структурой ряда соединений:



и их сродством к ангиотензин-преобразующему энзиму (АПЭ) [7].

Исследовалась способность к ингибированию АПЭ (pIC_{50}) 114 соединений, из которых 76 составляли обучающую выборку, а 38 — тестовую. В качестве инструмента статистического анализа использовался метод частичных наименьших квадратов (PLS). Данная задача является тестовой для анализа эффективности различных QSAR подходов [7]. В работе [7] описаны расчеты, полученные с помощью следующих методов: CoMFA — метод сравнительного анализа молекулярных полей [8], CoMSIA — метод сравнительного анализа индексов подобия [9], EVA анализ собственных значений матриц молекулярного графа [9], HQSAR — гипотетическая решетка активного сайта рецептора [10].

В результате решения данной задачи разработанным методом (Circular) была получена адекватная QSAR модель, статистические характеристики которой приведены в табл. 1.

Таблица 1

Сравнительная характеристика статистических характеристик различных QSAR моделей для АПЭ

Метод	R ²	Q ²	R ² _{test}	A
CoMFA	0.80	0.68	0.49	3
CoMSIA	0.76	0.65	0.52	3
EVA	0.84	0.7	0.36	4
HQSAR	0.84	0.72	0.3	4
Circular	0.86	0.72	0.58	3

где R² — коэффициент детерминации, определяющий «подгонку» модели под обучающую выборку, Q² — коэффициент детерминации в условиях скользящего контроля, определяющий устойчивость полученного решения, R²_{test} — коэффициент детерминации для тестовой выборки, отражающий прогностическую способность QSAR модели, A — количество параметров модели.

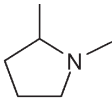
Как видно из табл. 1 все модели достаточно адекватны и имеют близкие статистические характеристики, однако предлагаемый подход (Circular) обладает несколько более высокой прогностической способностью (наибольшее значение R²_{test}).

В отличие от многих других QSAR подходов (например, CoMFA, EVA, HQSAR), в рамках разработанного метода существует возможность оценить вклады различных фрагментов молекулярной структуры в исследуе-

мое свойство. В табл. 2 приведены некоторые фрагменты и соответствующие им вклады.

Таблица 2

Вклады различных фрагментов соединений в исследуемую активность

Фрагмент	Положение	Вклад
-C ₆ H ₅	X	0.802
-OH	Y	0.43
-C=O	X	0.128
	Y	-0.241
=N-	X	-0.830
-NH-	X	-0.841
-SH	Y	-0.904

Как видно из приведенных данных, наиболее увеличивающими средство к АПЭ являются ароматические заместители и гидроксогруппы, наличие же сульфогидрильных, и аминогрупп уменьшает величину средства.

Таким образом, на наш взгляд, разработанный метод генерации структурных параметров позволяет вполне эффективно решать задачи QSAR и осуществлять молекулярный дизайн перспективных соединений. Важной особенностью циркулярных моделей является также сравнительно небольшое количество структурных параметров, что значительно снижает вычислительную сложность задачи, не требует дополнительных процедур отсеивания незначимых дескрипторов, и упрощает интерпретацию данных.

Литература

1. *R. Todeschini, V. Consonni: Handbook of Molecular Descriptors.* Wiley-wich Publishers, Weinheim, 2000. — P. 256.
2. *Богатский А. В., Тригуб Л. П., Кузьмин В. Е.* Гармонический анализ конформаций макроциклов // Докл. АН СССР. 1984. — Т. 278, № 6. — С. 1401–1405.
3. *В. А. Палюлин, Н. С. Зефиоров.* Концепция молекулярного подобия и ее использование для прогнозирования свойств химических соединений // Успехи химии. — 1975. — С. 88–90.
4. *Land A. H., Doig A. G.* An automatic method of solving discrete programming problems// *Econometrica.* — 1960. — Vol. 28. — P.497–520.
5. *King R. B., Rowray D. H.* Graph Theory and Topology in Chemistry. Elsevier, Amsterdam, 1987.
6. *Кузьмин В. Е., Огниченко Л. Н., Артеменко А. Г., Ляховский А. В.* Прикладные возможности концепции информационного поля молекулы // 3-я Всероссийская конференция «Молекулярное моделирование». — Москва, 2003. — С. 80.
7. *J. Sutherland., J O'Brien., L. A Weaver.* A comparison of methods for modeling quantitative structure-activity relationships // *J. Med. Chem.* 2004 — Vol.47. — P.5541-5554.
8. *Rappe A. K., Casewit C. J., Colwell K. S., Goddard W. A.* Full Periodic Table Force Field for Molecular Mechanics and Molecular Dynamics Simulations // *J. Am.Chem. Soc.* — 1992. — Vol. 114. — P. 10024–10035.

9. Klebe G., Abraham U., Mietzner T. Molecular Similarity Indices in Comparative Analysis (CoMSIA) of Molecules to Correlate and Predict Their Biological Activity // *J. Med. Chem.* — 1994. — Vol. 37. — P. 4130–4146.
10. Doweyko A. M. *The Hypothetical Active Site Lattice*. An Approach to Modeling Active Sites from Data on Inhibitor Molecules // *J. Math. Chem.* — 1988. — Vol 31. — P. 1396–1406.

В. Є. Кузьмін^{1,2}, А. В. Ляховський², А. Г. Артеменко²

¹Одеський Національний Університет ім. І. І. Мечнікова,
кафедра органічної хімії,

вул. Дворянська 2, Одеса, 65082, Україна

²Фізико-хімічний інститут ім. О. В. Богатського НАН України
Люстдорфська дорога 86, г. Одеса, 65082, Україна

ДОСЛІДЖЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ ЦИРКУЛЯРНИХ МОДЕЛЕЙ ПРИ ВИРІШЕННІ ЗАВДАНЬ QSAR

Резюме

Запропоновано новий метод генерації структурних параметрів для вирішення завдань QSAR на основі циркулярних моделей молекул. Даний метод дозволяє формувати структурні параметри, що адекватно описують варіювання молекулярної структури. Показано ефективність розробленого підходу на прикладі інгібіторів ангіотензін-перетворюючого ензиму.

Ключові слова: QSAR, молекулярні дескриптори, граф, інформаційне поле, гармонічний аналіз.

Victor E. Kuz'min^{1,2}, Anatoly V Liahovsky², Anatoly G. Artemenko²,

¹ Odessa I. I. Mechnykov National University,
Dworyanskaya 2, Odessa, 65082, Ukraine

²A.V. Bogatsky Physical-Chemical Institute NAS of Ukraine,
Lustdorfskayka Doroga 86, Odessa, 65082, Ukraine

EFFICIENCY STUDY APPLICATION OF CIRCULAR MOLECULAR MODEL TO QSAR ANALYSIS

Summary

New method of structural descriptors generation for the solving of QSAR tasks has been developed by authors. It is shown that mentioned approach allows generation of the set of structural parameters with the quite adequate level of description of molecules and their properties. Efficiency of developed approach was shown base on ACE inhibitors.

Key words: QSAR, molecular descriptors, molecular graph, information field, Fourier analysis.

УДК 544.77.051.62:544.72.023.221

Е. А. Стрельцова, О. В. Волювач

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

АНАЛИЗ АДСОРБЦИИ БРОМИДА ГЕКСАДЕЦИЛПИРИДИНИЯ И АЛКИЛСУЛЬФАТА НАТРИЯ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ФАЗ БИНАРНЫЙ РАСТВОР ПАВ — ВОЗДУХ

Экспериментально показано, что разбавленные бинарные растворы бромида гексадецилпиридиния и алкилсульфата натрия (децил- и додецилсульфата натрия) обнаруживают синергизм в отношении снижения поверхностного натяжения. Показана возможность определения состава смешанных адсорбционных слоев методом Розена, в основе которого лежит теория регулярных растворов, и методом Хатчинсона, основанным на уравнении адсорбции Гиббса. Процесс адсорбции поверхностно-активных веществ (ПАВ) из их бинарных растворов является термодинамически более выгодным процессом, чем адсорбция ПАВ из индивидуальных растворов.

Ключевые слова: адсорбция, бинарные растворы, бромид гексадецилпиридиния, алкилсульфаты натрия.

Изучение поверхностных свойств водных растворов бинарных смесей ионогенных поверхностно-активных веществ (ПАВ) разной природы весьма полезно с целью теоретического понимания адсорбции и установления основных составляющих этого сложного процесса. Это актуально и в прикладном аспекте, поскольку позволит целенаправленно подбирать и комбинировать ПАВ в смесях, эффективно снижающих межфазную энергию и обладающих улучшенными адсорбционными свойствами. Данные свойства главным образом и определяют практическое использование катионных и анионных смесей ПАВ в процессе очистки сточных вод и во многих технологических процессах, таких как обессмоливание сульфитной целлюлозы, обработка и крашение тканей и т. д. [1].

Наиболее часто для изучения адсорбции бинарных смесей ПАВ на границе раздела фаз раствор ПАВ — воздух используют псевдофазную модель, на которой базируются подходы Мотомуры, Розена и др. [2–4]. Однако, однозначно не решен вопрос о механизме образования и составе смешанных адсорбционных слоев, и наиболее удобной методике их расчета. Практически отсутствуют данные о термодинамике процесса адсорбции смесей ПАВ разной природы на границе раздела фаз раствор ПАВ — воздух [5].

Цель работы — провести количественный и термодинамический анализы (расчет состава смешанных адсорбционных слоев, стандартной свободной энергии Гиббса адсорбции смесей ПАВ) процесса адсорбции некоторых катионных и анионных ПАВ из их бинарных водных растворов на границе раздела фаз раствор ПАВ — воздух.

Материалы и методика эксперимента

В качестве объектов исследования использовали водные бинарные водные растворы бромид гексадецилпиридиния (БГДП) и алкилсульфата натрия (АСН): децил- и додецилсульфата натрия (ДСН, ДДСН). Растворы ПАВ готовили на дважды перегнанной и предварительно прокипяченной (для удаления CO_2) воде из химически чистых препаратов. Для каждого измерения поверхностного натяжения бинарные растворы ПАВ готовили таким образом, чтобы общее молярное соотношение компонентов (молярную долю (n)) АСН в смеси варьировали от 0,1 до 0,9) оставалось постоянным. Равновесие в изучаемых системах достигалось в течение 2-х часов. Поверхностное натяжение измеряли методом Вильгельми с точностью $\pm 0,5$ мДж/м² при $T = 293 \pm 1\text{K}$ в присутствии фонового электролита NaBr ($C = 0,1\text{ M}$).

Обработку экспериментальных данных осуществляли с помощью разработанной нами по методу Ньютона (метод деления отрезка пополам) компьютерной программы Solver.

Результаты эксперимента и их анализ

Проведенные нами тензиометрические исследования показали [6], что изотермы поверхностного натяжения бинарных растворов БГДП — АСН разного состава лежат ниже изотерм поверхностного натяжения индивидуальных ПАВ. Наблюдаемый в области разбавленных бинарных растворов ($C \leq 4,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л) ПАВ синергизм поверхностного натяжения указывает на образование на границе раздела фаз раствор ПАВ — воздух смешанных адсорбционных слоев, что связано с проявлением сложных межмолекулярных взаимодействий, а именно: действием сил электростатического притяжения, сил Ван-дер-Ваальса, гидрофобных взаимодействий и структурированием воды возле ионогенных групп ПАВ в их бинарных растворах [7, 8].

Для расчета состава смешанных адсорбционных слоев использовали представления Розена [9]:

$$\frac{(x^o)^2 \ln(nC_{ii}^o / x^o C_1^o)}{(1-x^o)^2 \ln[(1-n)C_{sm}^o / (1-x^o)C_2^o]} = 1, \quad (1)$$

где x^o — молярная доля АСН в смешанном адсорбционном слое на границе раздела фаз бинарный раствор ПАВ — воздух; n — молярная доля АСН в бинарном растворе с БГДП; C_1^o , C_2^o , C_{sm}^o — молярные концентрации индивидуальных растворов АСН, БГДП и их бинарных смесей соответственно, необходимые для достижения определенного значения поверхностного натяжения.

При малом содержании в бинарном растворе АСН смешанные адсорбционные слои оказываются обогащенными более поверхностно-активными молекулами (ионами) БГДП. И лишь при n (АСН) $\geq 0,5$ смешанные адсорбционные слои, образованные БГДП и АСН, содержат равные количества ПАВ разной природы (табл. 1). С увеличением длины углеводородного радикала в молекуле АСН при фиксированном составе

раствора его количество в смешанном адсорбционном слое незначительно уменьшается, что связано со стерическими препятствиями.

Таблица 1

Значения мольной доли (x^σ) АСН в смешанных адсорбционных слоях в зависимости от его мольной доли (n) в растворе

n (АСН)	x^σ (1)	x^σ (4)	x^σ (1)	x^σ (4)
	БГДП — ДСН		БГДП — ДДСН	
0,3	0,40	0,34	0,41	0,34
0,5	0,45	0,40	0,44	0,39
0,7	0,46	0,47	0,45	0,48
0,8	—	0,50	—	0,50
0,9	0,51	—	0,49	—

Примечание: «—» — для расчета x^σ (АСН) по методу Розена (уравнение 1) и по методу Хатчинсона (уравнение 4) его мольную долю (n) в растворе не задавали

Для расчета состава смешанных адсорбционных слоев также была предпринята попытка рассчитать и адсорбцию ПАВ. Определяя адсорбцию одного из ПАВ при постоянной концентрации другого [7]:

$$\Gamma = \frac{(-d\sigma/d \ln C)_1 C_2}{RT}, \quad (2) \qquad \Gamma = \frac{(-d\sigma/d \ln C)_2 C_1}{RT}, \quad (3)$$

где σ — поверхностное натяжение бинарных растворов ПАВ с меняющейся концентрацией БГДП (C_1) и фиксированной концентрацией АСН (C_2) в случае адсорбции БГДП (Γ_1) и, наоборот, при адсорбции АСН (Γ_2), и рассчитывая состав смешанных адсорбционных слоев (метод Хатчинсона [7]):

$$x^\sigma = \frac{\Gamma_2}{\Gamma_2 + \Gamma_1}, \quad (4)$$

где Γ_1 — адсорбция БГДП в присутствии АСН; Γ_2 — адсорбция АСН в присутствии БГДП, установили, что в бинарных растворах БГДП и АСН образуются смешанные адсорбционные слои эквимольярного или близкого к нему состава.

Адсорбция исследуемых ПАВ в области достаточно разбавленных растворов ($C = (0,01-1,0) \cdot 10^{-5}$ моль/л) из бинарных растворов больше (рис. 1, 2), чем из индивидуальных растворов. Расчет адсорбции БГДП и АСН из индивидуальных растворов в присутствии избыточного количества неорганического электролита осуществляли по уравнению Гиббса с учетом множителя $1/2$. Значительное увеличение содержания одного из ПАВ приводит к уменьшению адсорбции другого, и наоборот, вследствие конкуренции компонентов смеси за поверхность раздела фаз бинарный раствор ПАВ — воздух.

Таким образом, рассчитанные значения x^σ с помощью двух методов (метод Розена, метод Хатчинсона) показали, что при мольной доле АСН в смешанном растворе, равной или больше 0,5, образуются смешанные адсорбционные слои состава близкого к эквимольярному (табл. 1).

Сравнение стандартных величин свободной энергии Гиббса адсорбции ($\Delta G_{\text{адс}}^0$) БГДП, АСН и БГДП — АСН на границе раздела фаз раствор ПАВ — воздух показало, что адсорбция ПАВ из их бинарных растворов является термодинамически более выгодным процессом, чем адсорбция ПАВ из их индивидуальных растворов (табл. 2). Максимальные значения $\Delta G_{\text{адс}}^0$ (по абсолютной величине) соответствуют эквимольному соотношению компонентов в растворе.

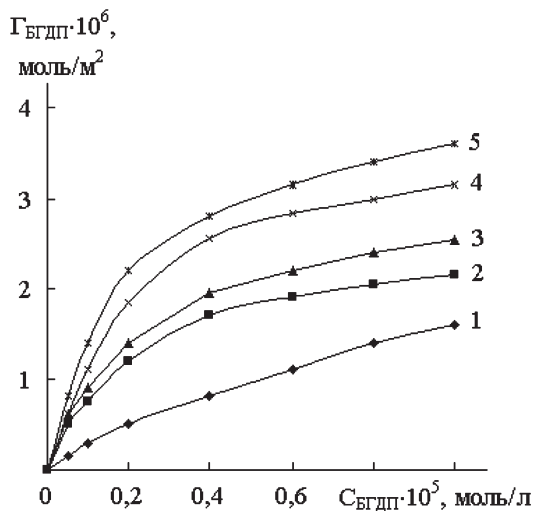


Рис. 1. Изотермы адсорбции бромида гексадецилпиридиния из индивидуального (1) и бинарных водных растворов с додецилсульфатом натрия на границе раздела фаз раствор ПАВ — воздух при постоянной концентрации додецилсульфата натрия (моль/л): $2,50 \cdot 10^{-5}$ (2); $1,25 \cdot 10^{-5}$ (3); $6,25 \cdot 10^{-6}$ (4); $3,13 \cdot 10^{-6}$ (5)

Таблица 2

Значения величин стандартной свободной энергии Гиббса ($\Delta G_{\text{адс}}^0$) адсорбции БГДП, ДСН, ДДСН на границе раздела фаз раствор ПАВ — воздух в зависимости от мольной доли (n) АСН в растворе

n (АСН)	0	0,1	0,3	0,5	0,7	0,9	1,0
$-\Delta G_{\text{адс}}^0$, кДж/моль	БГДП — ДСН						
	35,8	45,2	49,4	51,4	47,0	44,6	24,6
	БГДП — ДДСН						
	35,8	46,6	52,4	54,0	51,8	46,2	26,9

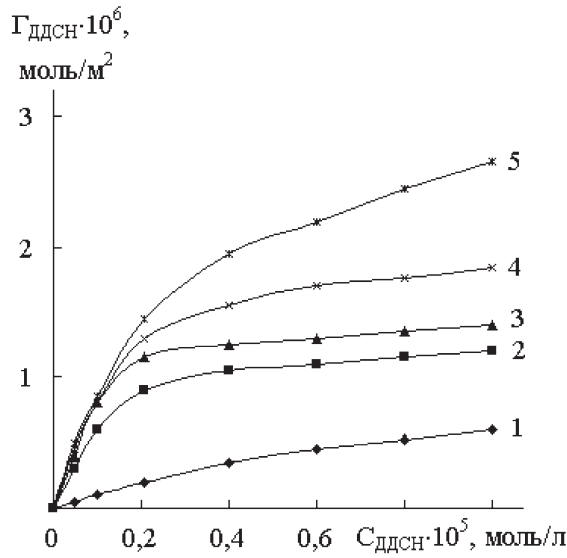


Рис. 2. Изотермы адсорбции додецилсульфата натрия из индивидуального (1) и бинарных водных растворов с бромидом гексадецилпиридинием на границе раздела фаз раствор ПАВ — воздух при постоянной концентрации бромида гексадецилпиридиния (моль/л): $2,50 \cdot 10^{-5}$ (2); $1,25 \cdot 10^{-5}$ (3); $6,25 \cdot 10^{-6}$ (4); $3,13 \cdot 10^{-6}$ (5)

Свободную энергию Гиббса адсорбции ($\Delta G_{\text{адс}}^0$) ПАВ на границе раздела фаз раствор — воздух рассчитывали по уравнению [10, 11]:

$$\Delta G_{\text{адс}}^0 = RT \ln(C/P), \quad (5)$$

где $P = \Delta\sigma$ — поверхностное давление смешанного адсорбционного слоя ПАВ; C — концентрация смешанного раствора ПАВ.

Стандартное состояние — $C = 1$ моль/л, $P = 1$ мДж/м².

Выводы

1. Показана возможность определения состава смешанных адсорбционных слоев как методом Розена, в основе которого лежит теория регулярных растворов, так и методом Хатчинсона, основанным на уравнении адсорбции Гиббса. Состав смешанных адсорбционных слоев зависит от мольного соотношения компонентов в растворе и длины углеводородного радикала в молекуле АСН.
2. Установлено, что адсорбция БГДП и АСН из их бинарных водных растворов является термодинамически более выгодным процессом по сравнению с адсорбцией ПАВ из индивидуальных водных растворов. Максимальные значения свободной энергии Гиббса адсорбции (по абсолютной величине) БГДП и АСН на границе раздела фаз бинарный раствор ПАВ

- воздух соответствуют эквимольному соотношению компонентов в растворе.
3. Полученные результаты количественного и термодинамического анализа адсорбции смесей ПАВ на границе раздела фаз вносят определенный вклад в развитие представлений о строении смешанных адсорбционных слоев, а также могут быть использованы при составлении композиций ПАВ с улучшенными адсорбционными свойствами (разработка синтетически моющих средств, флотационные реагенты и т. д.).

Литература

1. *Поверхностные явления и поверхностно-активные вещества: Справочник* / Под. ред. А. А. Абрамзона, Е. Д. Щукина. — Л.: Химия, 1984. — 392 с.
2. *Rosen M. J., Zhu B. Y. Synergism in Binary Mixtures of Surfactants* // *J. Colloid Interface Sci.* — 1984. — Vol. 99, № 4. — P. 435–443.
3. *Харитоновна Т. В., Иванова Н. И., Сумм Б. Д. Адсорбция и мицеллообразование в растворах смесей бромид додецилпиридиния — неионогенное ПАВ* // *Коллоид. журн.* — 2002. — Т. 64, № 2. — С. 249–256.
4. *Motomura K., Aratono M. Mixed Surfactant Systems* / Eds. by K. Ogino, M. Abe. — N. Y.: Dekker, 1993. — P. 99.
5. *Goralczyk D. Effect of Inorganic Electrolyte Type on Anionic-Cationic Adsorption Films* // *Colloids Surfaces.* — 1984. — Vol. 11, № 3/4. — P. 287–301.
6. *Стрельцова О. О., Волювач О. В. Міжмолекулярні взаємодії в бінарних сумішах катіонної і аніонної ПАВ* // *Укр. хим. журн.* — 2004. — Т. 70, № 5. — С. 46–50.
7. *Rosen M. J., Hua X. Y. Surface Concentration and Molecular Interactions in Binary Mixtures of Surfactants* // *J. Colloid Interface Sci.* — 1982. — Vol. 86, № 1. — P. 164–172.
8. *Yu Z.-J., Zang X., Xu G., Zhao G.-X. Physicochemical Properties of Aqueous Mixtures of Tetrabutylammonium Bromide and Anionic Surfactants. 3 Effects of Surfactant Chain length and Salinity* // *J. Phys. Chem.* — 1990. — Vol. 94, № 9. — P. 3675–3681.
9. *Rosen M. J. Phenomena in Mixed Surfactant Systems* / Ed. by J. F. Scamehorn. — Washington: Am. Chem. Soc., 1986. — P. 144.
10. *Бабак В. Г., Анчиполовский М. А., Вихорева Г. А., Лукина И. Г. Механизм синергического действия бромид тетрадецилтриметиламмония и карбоксиметилхитина, образующих комплексы ПАВ-полиэлектролит, на поверхностное натяжение их смешанных водных растворов* // *Коллоид. журн.* — 1996. — Т. 58, № 2. — С. 155–162.
11. *Rosen M. J. Surfactants and Interfacial Phenomena* / Ed. by J. F. Scamehorn. — N. Y.: J. Wiley&Sons, 1989. — P. 84.

О. О. Стрельцова, О. В. Волювач

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

**АНАЛІЗ АДСОРБЦІЇ БРОМІДУ ГЕКСАДЕЦИЛПІРИДИНІЮ ТА
АЛКІЛСУЛЬФАТУ НАТРІЮ НА МЕЖІ РОЗДІЛУ ФАЗ БІНАРНИЙ
РОЗЧИН ПАР — ПОВІТРЯ**

Резюме

Експериментально показано, що розбавлені бінарні розчини броміду гексадецилпіридинію і алкілсульфату натрію (децил- і додецилсульфату натрію) виявляють синергізм у відношенні зниження поверхневого натягу. Показана можливість визначення складу змішаних адсорбційних шарів методом Розена, в основі якого лежить теорія регулярних розчинів, і методом Хатчинсона, заснованим на рівнянні адсорбції Гіббса. Процес адсорбції поверхнево-активних речовин (ПАР) із їх бінарних розчинів є термодинамічно більш вигідним процесом, ніж адсорбція ПАР із індивідуальних розчинів.

Ключові слова: адсорбція, бінарні розчини, бромід гексадецилпіридинію, алкілсульфати натрію.

E. A. Streltsova, O. V. Voliuvach

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

**THE ANALYSIS OF ADSORPTION OF HEXADECYLPYRIDINIUM
BROMIDES AND SODIUM ALKYL SULPHATES ON THE BINARY
SOLUTION OF SURFACTANT — AIR INTERFACE**

Summary

It is experimentally shown, that the diluted binary solutions of hexadecylpyridinium bromides and sodium alkylsulphates (sodium decyl- and dodecylsulphates) find out synergism concerning decrease in a surface tension. The opportunity of definition of structure mixed adsorption layers by a method of the Rosen in which basis the theory of regular solutions lays, and the method of Hutchinson based on the equation of adsorption Gibbs is shown. Process of adsorption of surfactants of their binary solutions is thermodynamically more favourable process, than of adsorption of surfactants of individual solutions.

Key words: adsorption, binary solutions, hexadecylpyridinium bromides, sodium alkylsulphates.

УДК 669.791.3.

С. А. Требухов, В. Е. Храпунов, Р. А. Исакова, И. А. Марки

АО «Центр наук о Земле, металлургии и обогащения»,
ул. Шевченко 29/133, Алматы, 050010, Казахстан,
E-mail: vohubert@mail.ru

ВАКУУМТЕРМИЧЕСКАЯ ДЕМЕРКУРИЗАЦИЯ ОТРАБОТАННЫХ ЛЮМИНИСЦЕНТНЫХ ЛАМП

В статье приведена краткая характеристика разработанной вакуумтермической технологии и уникальной, непрерывно действующей аппаратуры для утилизации ртутьсодержащих приборов и изделий. Даны технологические характеристики в сравнении с аналогом. Описана конструкция и принцип действия установки. Приведены результаты балансовых испытаний по демеркуризации отработанных люминесцентных ламп.

Ключевые слова: ртуть, люминофор, демеркуризация, вакуум, экология.

Люминесцентные лампы дневного света являются наиболее экономичными по потребляемой электрической энергии и получили широкое применение во всём мире. Содержащаяся в люминесцентных лампах ртуть является потенциальным источником загрязнения окружающей среды. Ртуть относится к веществам первого класса опасности и обладает широким спектром клинических проявлений токсического действия на человеческий организм. Накопление и хранение таких отходов на территории предприятий допускается временно до отправки их на утилизацию в установленном порядке. В связи с тем, что в настоящее время из-за практически полного отсутствия утилизации отработанных ламп дневного света, во многих странах сложилась сложная экологическая обстановка, связанная с ртутным загрязнением окружающей среды.

До недавних пор отработанные лампы выбрасывались в мусорный бак и вывозились на свалку. Высокое содержание ртути в городской среде в существенной мере связано с использованием и периодическим выходом из строя разнообразных ртутьсодержащих изделий (люминесцентные и ртутные лампы, термометры, гальванические элементы, различные физические приборы с ртутным наполнением и т. п.). В зависимости от технологии и типа в каждой люминесцентной или специальной ртутной лампе содержится от 20 до 300 мг ртути, а в некоторых лампах ее количество достигает 350–560 мг. В настоящее время из-за отсутствия должного учёта и контроля за ввозом в Казахстан, хранением, эксплуатацией люминесцентных ламп и практически полным отсутствием их утилизации во многих регионах страны сложилась сложная экологическая обстановка, связанная с ртутным загрязнением окружающей среды. По данным Алматинского городского территориального управления охраны окружающей среды только в г. Алматы ежегодный учтенный оборот этих изделий составляет свыше 1 млн. единиц. При условии их 50 % выхода из строя ежегодно необходимо утилизировать более 500 тыс. единиц.

Основные недостатки применяемых на практике вакуумных технологий и аппаратов это: периодичность действия, обуславливающая низкую производительность, большой расход тепла, большие потери ртути при загрузке материала и выгрузке огарка, использование ручного труда. Сопоставление параметров разработанной вакуумной технологии и непрерывно действующей аппаратуры с аналогом периодического действия, производимого в России (УРЛ-2), приведено в табл.1.

Таблица 1

Сопоставление параметров разработанной вакуумной технологии и непрерывно действующей аппаратуры с аналогом периодического действия, производимого в России (УРЛ-2)

№ п/п	Параметры	Варианты		Примечание
		аналог	разработанный	
1	Производительность, шт./год	72 000	600 000–720 000	
2	Температура, °С	150–200	350–450	
3	Давление, кПа	10^{-3} – 10^{-4}	1,33–4,0	
4	Режим работы	периодический	непрерывный	
5	Содержание Hg в огарке, %	0,1	менее 0,01	
6	Степень отгонки Hg	96	более 99	
7	Содержание Hg в сбрасываемых в атмосферу газах, мг/м ³	более 0,02*	менее 0,01*	*в аналоге содержание Hg в газах выше ПДК (без учета механических потерь ртути при загрузочно-разгрузочных операциях)
8	Уд. расход эл. энергии, кВтч/т	700	200-250	

Перспективность производства по утилизации ртутьсодержащих приборов и изделий с использованием вакуумной технологии и непрерывно действующей аппаратуры определяется их соответствием повышенным требованиям к экологической безопасности и комплексному использованию природного, техногенного сырья и отходов промышленности [1–5].

Разработанные АО «Центр наук о Земле, металлургии и обогащения» (АО «ЦНЗМО», Республика Казахстан, г. Алматы) вакуумтермическая технология и непрерывно действующая вибровacuумная установка для переработки ртутьсодержащего минерального и техногенного сырья не имеют аналогов в мировой практике, содержат значительное количество элементов ноу-хау и позволяют извлечь более 99% ртути из различных отработанных приборов, изделий и отходов металлургической, химической и теплоэнергетической промышленности с получением её в виде товарного металла, соответствующего марке РЗ.

Для практического осуществления процесса утилизации, отработанные лампы предварительно поступают в герметичное дробильно-сортировочное устройство [6]. Установка молоткового ротора и грохота в герметичном корпусе, который имеет лотки для выгрузки подрешеточного и надрешеточного продуктов, снабженные затворами, практически исключает попадание ртутьсодержащей пыли, образующейся при дроблении, в окружающую среду. Снабжение дробильно-сортировочной установки системой аспирации, включающей устройство инерционной очистки, предусматривает глубокую очистку отсасываемой пылевоздушной смеси от пыли и паров ртути.

Люминесцентные лампы подлежали измельчению до класса крупности минус 10 мм. В качестве надрешеточного продукта получена металлическая фракция предметов неправильной формы, которая утилизирована в качестве лома. При проведении замеров на установке и в выбрасываемых аспирационных газах содержание ртути было значительно ниже предельно допустимой концентрации (ПДК) для рабочей зоны, равной 0,01 мг/м³.

Технология и аппаратура отработаны, испытаны в укрупнённом и опытно-промышленном масштабах, характеризуются небольшим расходом тепла (200–250 кВт ч/т), высокой надёжностью и эффективностью.

Установка (рис.1) включает в себя реактор с узлами загрузки и выгрузки огарка, узлы пылеулавливания, конденсации, санитарной очистки газов от паров ртути, вакуумную откачную систему и контрольно-измерительную аппаратуру.

Установка работает следующим образом. Фракция стеклянного боя крупностью минус 10 мм загружается в верхний бункер загрузочного устройства (1), основанного на принципе шлюзования. При этом верхний бункер отсечён от вакуумной системы и нижнего бункера посредством вакуумных затворов. После этого он герметизируется, подключается к вакуумной системе и происходит дегазация материала. По достижению заданных значений давления и температуры в реакционном пространстве открывается вакуумный затвор, установленный между бункерами загрузочного устройства, и материал пересыпается в нижний расходный бункер. Затем верхний бункер отсекается от нижнего и вакуумной системы, заполняется воздухом до атмосферного давления и цикл загрузки исходного сырья повторяется. Из нижнего бункера материал по горизонтальному виброзагрузчику с регулируемой скоростью (производительностью), осуществляемой путём изменения напряжения, подаваемого на электромагнитный вибратор, непрерывно поступает в основной возгоночный аппарат — реактор (2). Реактор представляет собой вертикальный винтовой виброконвейер, заключённый в герметичный корпус. Виброконвейер обогревается изнутри и термостатируется снаружи при помощи электрических нагревателей и снабжён двухвальным дебалансным вибратором (9), обеспечивающим сложные колебания с вертикальной и горизонтальной составляющей. Материал поступает на нижнюю тарель виброконвейера и под действием вибрационных колебаний перемещается по виткам снизу вверх. При этом материал нагревается и из него отгоняется ртуть и другие летучие компоненты. Огарок с верхнего витка

горизонтальным виброразгрузчиком (3) поочередно выгружается в один из двух параллельно установленных бункеров (5), обеспечивая тем самым непрерывность процесса. Парогазовая смесь поступает в обогреваемый циклонный пылеуловитель (4) для очистки от пыли и далее в конденсатор куллерного типа, где конденсируется ртуть. Уловленная пыль и ртуть по мере накопления выпускается в сборники методом шлюзования. После конденсации газы поступают в узел санитарной очистки (7) и затем вакуумным насосом (8) сбрасывается в атмосферу. Сконденсировавшаяся ртуть поступает в сборники ртутного конденсата (11).

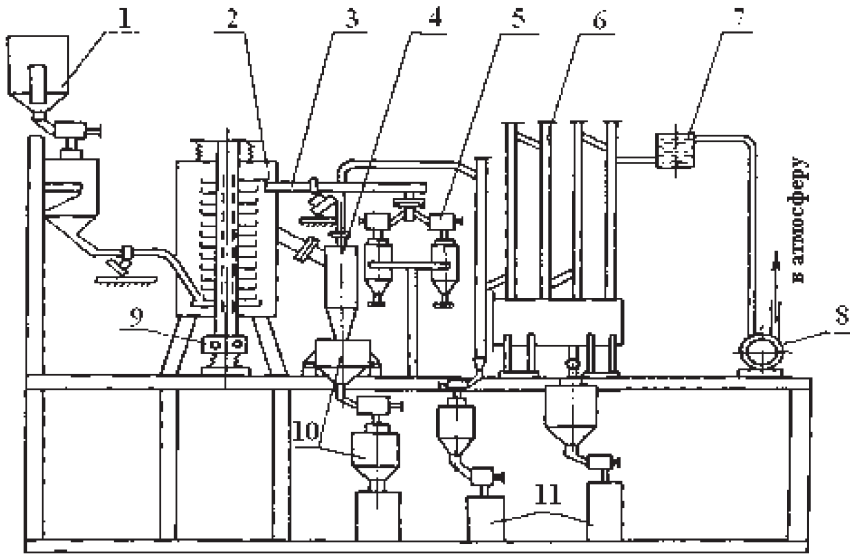


Рис. 1. Схема цепи аппаратов и коммуникаций непрерывно действующей вибровакuumной установки:

1 — верхний бункер загрузочного устройства; 2 — реактор; 3 — виброразгрузчик; 4 — пылеуловитель; 5 — огарочные бункера; 6 — конденсатор; 7 — фильтр санитарной очистки газов; 8 — вакуумный насос; 9 — двухвальный дебалансный вибратор; 10 — пылевые бункера; 11 — сборники ртутного конденсата

Технологические исследования по отгонке ртути из стеклобоя люминесцентных ламп проводились с усреднённой пробой люминофора, содержащей в %: 1,13 Hg; 50,7 SiO₂; 17 CaO; 8,7 P₂O₅; 6 Na; 2,2 MgO; 0,4 Pb; 0,4 Fe. Насыпная масса материала 1,3 т/м³ без утряски, 1,6 т/м³ с утряской, угол естественного откоса равен 38°. Процесс демеркуризации осуществляется в вакууме при давлении 1,33–4,0 кПа, температуре 350–450 °С из виброожуженного слоя материала. Виброожужение слоя осуществляется наложением на него вертикальных и дополнительно горизонтальных колебаний частотой 16–50 Гц и амплитудой 0,5–5,0 мм. При этом материал непрерывно перемещается через возгоночную зону и за 5–10 минут его пребывания в ней степень отгонки ртути достигает более 99 %. Это обусловлено тем, что

все возгоночные процессы, протекающие в вакууме, характеризуются значительно большей скоростью, а виброоживление слоя ведёт к увеличению коэффициентов тепло-, массообмена в 5–7 раз по сравнению со стационарным слоем. Огарки и выбрасываемые в атмосферу технологические газы по содержанию ртути соответствуют международным стандартам. Баланс распределения ртути по продуктам вакуумтермической переработки стеклянного люминофорного боя приведён в табл. 2. Выход огарка составил 95,05 %, металлической ртути 1,1 %, невязка по продуктам вакуумтермической переработки 3,85 %, при этом, распределение ртути составило: в огарке 0,084 % (содержание ртути 0,001 %), в конденсат 97,345 % (содержание ртути 99,9 %).

Таблица 2

Баланс распределения ртути по продуктам вакуумтермической переработки стеклянного люминофорного боя

№ пп.	Материал	Сухая масса, г	Выход, %	Содержание ртути		Распределение ртути, %
				г	%	
Загружено:						
1.	Исходный люминофор:	1000	—	11,30	1,13	100
	ИТОГО:	1000	—	11,30	1,13	100
Получено:						
1.	Огарок:	950	95,05	0,0095	0,001	0,084
2.	Металлическая ртуть:	11,0	1,10	11,00	99,9	97,345
	ИТОГО:	961,0	—	11,0095	—	97,429
	Невязка: г	39,0	—	0,2905	—	—
	%	3,9	3,85	—	—	2,571

Конечными продуктами вакуумтермической переработки люминофора отработанных ламп дневного света являются огарки и пыли с низким содержанием ртути (менее 0,01 мг/кг), направляемые на захоронение по 5 классу опасности (бытовые отходы), технологические газы, сбрасываемые вакуумным насосом в атмосферу после их санитарной очистки стандартными методами до норм ПДК, и товарная ртуть, направляемая потребителю.

Актуальность проблемы утилизации отработанных люминесцентных ламп без ущерба для окружающей среды остро встанет в ближайшее время для многих стран мира, т. к. ЕЭС принято решение о полной замене обычных ламп накаливания на энергосберегающие в ближайшие годы.

Таким образом, переработка отработанных люминесцентных ламп предлагаемым способом на разработанной непрерывно действующей вакуумной аппаратуре, позволит утилизировать отработанные ртутьсодержащие приборы и изделия без ущерба для окружающей среды.

Литература

1. Требухов С. А., Храпунов В. Е., Жунусова Г. Ж., Исакова Р. А., Клящицкая Н. Д. Вакуумтермическое извлечение ртути из техногенного сырья // КИМС. — 2001. — № 1. — С.81–85.
2. Храпунов В.Е., Жунусова Г.Ж., Акимжанов Ж.А. О вакуумтермическом выделении ртути из люминофора боя отработанных ламп дневного света // Цветные металлы. — 2001. — № 3. — С. 41–44.
3. Испарение ртути при пониженном давлении / В. Е. Храпунов, Р. А. Исакова, Г. Ж. Жунусова, А. С. Абрамов, С. А. Требухов, Д. А. Садвакасов // Изв. высш. учеб. завед. — Цветная металлургия. — 2003. — вып.5. — С. 4–10.
4. Храпунов В. Е., Исакова Р. А., Требухов С. А., Марки И. А. Пилотные испытания по вакуумтермической отгонке ртути // Промышленность Казахстана. — 2007. — № 8. — С. 40–41.
5. Абрамов А. С., Молдабаев М. К., Исакова Р. А., Храпунов В. Е., Требухов С. А. Вакуумтермическая переработка минерального и техногенного ртутьсодержащего сырья / Материалы. Междунар. науч.-техн. конф. «Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья» — Екатеринбург, 2006. — С. 151–153.
6. Пат. 13649 Республика Казахстан, МКИ В02С23/16. Дробильно-сортировочная установка, преимущественно для ртутьсодержащих материалов / Храпунов В. Е., Володин В. Н., Зырянова Т. В., Требухов С. А., Марки И. А. — №2003/0216.1. Заявл. 13.02.03. Опубл. 14.07.06.

С. А. Требухов, В. Е. Храпунов, Р. А. Исакова, И. А. Марки

АТ «Центр наук про землю, металургію та збагачення»,
вул. Шевченка 29/133, Алмати, 050010, Казахстан

ВАКУУМТЕРМІЧНА ДЕМЕРКУРИЗАЦІЯ ВІДПРАЦЬОВАНИХ ЛЮМІНІСЦЕНТНИХ ЛАМП

Резюме

У статті представлена коротка характеристика розробленої вакуумтермічної технології та унікальної безперервно діючої апаратури для утилізації меркурійвмісних приладів та виробів. Наведені технологічні характеристики в порівнянні з аналогом. Описана конструкція та принцип дії установки. Приведені результати балансових випробувань по демеркуризації відпрацьованих люмінесцентних ламп.

Ключові слова: меркурій, люмінофор, демеркуризація, вакуум, екологія.

S. A. Trebukhov, V. Ye. Khrapunov, R. A. Isakova, I. A. Marki

JSC “Center of the Sciences of the Earth, Metallurgy and Ores Benefication”,
Shevchenko st., 29/133, Almaty, 050010, Kazakhstan

VAKUUM-THERMAL DEMERCURIZATION OF THE SPENT LUMINESCENT LAMPS

Summary

There are short characteristic developed vacuum-thermal technology and unique continuously operating equipment for recycling mercury-containing of devices and products is resulted in this article. Technical characteristics in comparison with analogue are given. The design and a principle of action of installation is described. Results of balance tests on demercurization the spent luminescent lamps are resulted.

Key words: mercury, luminophore, demercurization, vacuum, ecology.

УДК 621.791

**А. А. Эннан, Г. Н. Шихалеева, О. Д. Чурсина, С. К. Бабинец,
А. В. Каребин**

Физико-химический институт защиты окружающей среды и человека МОН
и НАН Украины,
ул. Преображенская, 3, Одесса, 65082, Украина

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ КОНДЕНСАЦИОННЫХ АЭРОЗОЛЕЙ СВАРОЧНЫХ И МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

С применением хлорсиланов различной функциональности и гексаметил-дисилазана предложено химическое модифицирование поверхности конденсационных аэрозолей (КА), образующихся при термической обработке металлов (процессах сварки, литейно-металлургических процессах). Установлено, что адсорбция паров воды на модифицированных порошках КА существенно уменьшается и изменяется в зависимости от выбранного модификатора и условий проведения модификации.

Ключевые слова: конденсационные аэрозоли, модифицирование, кремний-органические реагенты.

Анализ структуры промышленного производства Украины показал, что оно характеризуется высокой удельной массой ресурсов и энергоемких технологий, в результате которых образуются и накапливаются сотни миллионов тонн промышленных отходов. В условиях усиливающегося антропогенного давления на окружающую природную среду (ОПС), дефицита и дороговизны сырья, альтернативным и наиболее перспективным путем защиты ОПС является разработка и внедрение технологий утилизации и переработки промышленных отходов.

Среди основных источников образования отходов в Украине, в первую очередь, следует отметить предприятия горнодобывающего, химического, машиностроительного, металлургического, топливно-энергетического, строительного и агропромышленного комплексов.

Особую опасность для ОПС представляют возрастающие объемы практически не утилизируемых сегодня конденсационных аэрозолей, образующихся при термической обработке металлов, сварочных процессах [1–3]. Благодаря дисперсности и составу, который формируется в условиях высоких температур, они представляют особый интерес в качестве сырьевой базы. Следует отметить, что процессы образования конденсационных аэрозолей фактически связаны с нанотехнологиями [4–5] и полученные в результате мелкодисперсные частицы, содержащие металлы, их оксиды, и др. соединения обладают новыми свойствами по сравнению с крупнозернистым материалом такого же состава, что открывает широкие возможности их дальнейшей модификации. Так, твердая составляющая сварочного аэрозоля (ТССА), благодаря комплексу ценных свойств (высокой дисперсности частиц — 0,75–1,5 мкм, сферической форме, развитой поверхности, низкой

влажности — до 3%, локализации на поверхности частиц электрического заряда и др.) [6–8], идеально соответствует требованиям, предъявляемым к наполнителям термо- и реактопластов, и не требует дополнительных энергетических затрат для диспергирования и сушки. Как показано нами ранее [7–9], при включении ТССА в полимерный композит (при степени наполнения — 20–30 масс.%) улучшаются его механические свойства: возрастает модуль упругости, прочность на разрыв, сопротивляемость царапанию, в прессованных образцах проявляются декоративные свойства материала (изменяется окраска). Таким образом, нанокompозитные модификации полиолефинов с наполнителями из ТССА могут найти широкое применение в качестве конструкционных материалов в автомобильной, электротехнической, машиностроительной, строительной отраслях промышленности, а также для изготовления тары, труб и др. изделий бытового и специального назначения. Оригинальность предложенных идей защищена патентами Украины [10–11].

При процессах термической обработки металлов под воздействием высоких температур и инфракрасного излучения, которые практически протекают в реакторах открытого типа, часть металлических и неметаллических ингредиентов (фторидов, карбидов, боратов и др.), входящих в состав покрытия электрода или флюса превращаются в пары, а затем при переходе от высокой температуры к низкой в окружающем пространстве конденсируются, коагулируют и кристаллизуются. Фазовая структура таких аэрозолей очень сложна и представляет собой многокомпонентную систему, состоящую из фазы металлов, оксидов металлов с нейтрализацией стехиометрических связей (например, MnO , CrO_3 , Cr_2O_3), фазы оксидов металлов без нейтрализации стехиометрических связей (Fe_3O_4 , Mn_3O_4 и др.), двойных и тройных оксидов типа шпинелей [6]. По мере удаления от дуги отдельные составляющие конденсируются при различных температурах: в первую очередь — элементы с более низким давлением пара (Mn , Fe), а затем элементы с более высоким давлением пара (Na , K). Кремний присутствует в высокотемпературном паре в широком температурном интервале (1500–3000 °С) в виде оксида кремния и характеризуется при этих же температурах более высоким давлением пара, чем марганец и железо. Таким образом, ввиду различий в температурах кипения металлов и в значениях летучести теоретически поверхностные слои КА (оболочка частиц) могут быть представлены силикатами, оксидом кремния и оксидами металлов с более низкой температурой кипения, ядро — магнетитом и железомарганцевой шпинелью. Наличие в составе конденсационных аэрозолей сварочных и металлургических производств оксидов переходных металлов (в составе которых доминируют оксиды железа — до 45 %, присутствуют оксиды титана, марганца и др. металлов, обладающих каталитическими свойствами) и высокая дисперсность частиц объясняют их сорбционно-каталитическую активность по отношению к ряду газов и паров. О сорбционной активности ТССА по отношению к фторсодержащим газообразным соединениям свидетельствуют данные [12]. В принципе, КА должны сорбировать и остальные кислые газы: при взаимодействии оксидов металлов

с кислыми газами в присутствии паров воды протекают реакции кислотно-основного взаимодействия с образованием соответствующих солей.

Наличие в составе КА оксида кремния открывает широкие возможности направленного химического модифицирования и создания на этой основе новых материалов (сорбентов, катализаторов) с заданными свойствами для использования в различных отраслях промышленности.

Настоящая работа посвящена исследованию жидкофазного химического модифицирования поверхности КА, образующихся при термической обработке металлов (процессах сварки, литейно-металлургических процессах) кремнийорганическими модификаторами различной функциональности.

Материал и методики исследования

В качестве минеральной подложки использовались образцы конденсационных аэрозолей (КА): обр. № 1 — твердой составляющей сварочного аэрозоля (ТССА), полученной при сжигании электродов марки АНО диаметром 3 и 4 мм (условия сварки: скорость горения 0,3 электрода в минуту, $I=200$ А, $V=28-30$ В, источник питания — выпрямитель ВДУ-506 с жесткой характеристикой) на подложке из стали марки СТ-3, толщиной 10 мм; обр. № 2 — отходов систем пылегазоочистки от термических процессов металлургических производств (на примере пылей рукавных фильтров от электродуговых печей сталелитейного производства завода Днепропеталь, г. Запорожье).

Элементный состав исходных и модифицированных образцов осуществляли методами атомно-абсорбционной (электротермический вариант) и атомно-эмиссионной (пламенный вариант) спектрометрии на спектрофотометре «Сатурн 3» с приставкой «Графит-2» и спектрофотометре С115-М [13, 14]. Содержание кремния определяли фотометрическим методом на спектрофотометре «Спекорд М400» (Carl Zeiss, Германия) [15].

Достоверность результатов анализа контролировали с помощью метода добавок [16].

При модифицировании КА использовали подходы, характерные для модификации кремнеземов. В качестве модифицирующих реагентов-модификаторов использовали кремнийорганические модификаторы различной природы и функциональности: гексаметилдисилазан (ГМДС), диметилдихлорсилан (ДМДХС), триметилхлорсилан (ТМХС).

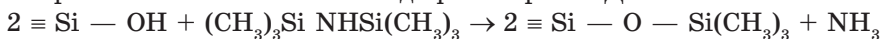
Концентрацию свободных силанольных групп на поверхности образцов КА определяли по хемосорбции ДМДХС гравиметрическим методом в вакуумной сорбционной установке с пружинными кварцевыми весами Мак-Бена-Бакра [17]; титрованием 0,1 н раствором КОН в спиртовой среде; по результатам элементного анализа.

Модифицирование поверхности образцов КА осуществляли в органическом растворителе (жидкофазное модифицирование), в качестве которого использовали тщательно осушенный авиационный керосин марки ТС-1. Перед модифицированием исходные образцы КА подвергали гидроксилрованию кипячением в дистиллированной воде в течение 24 часов, сушили

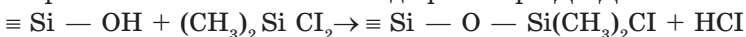
в сушильном шкафу при температурах 130–200 °С до постоянной массы, затем загружали в колбы емкостью 100 см³ и суспендировали в небольших количествах растворителей в ультразвуковом диспергаторе марки УЗДН-А (интенсивность ультразвука 0,3 кВт/ч). Далее к суспензии добавляли растворы соответствующих модификаторов и перемешивали в течение нескольких часов при различных температурах. По окончании реакции образцы промывали растворителем для удаления избытка реагента и при необходимости отмывали водой до исчезновения в фильтрате хлоридов, затем сушили.

Согласно [18–19] процесс модифицирования поверхности образцов КА с применением указанных выше реагентов может происходить по следующим схемам:

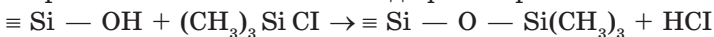
с применением в качестве модификатора ГМДС



с применением в качестве модификатора ДМДХС



с применением в качестве модификатора ТМХС



О характере изменений структуры и свойств поверхности образцов при модифицировании судили по данным ИК-спектроскопии, величинам сорбции паров воды, значениям краевых углов смачивания.

ИК-спектры образцов до и после модифицирования регистрировали на спектрофотометре Спекорд-М80 (Carl Zeiss, Германия) в области 4000–400 см⁻¹.

Изотермы сорбции-десорбции паров воды образцами до и после модификации снимали в статических условиях в сорбционной установке с весами Мак-Бена-Бакра. Удельную поверхность по парам воды рассчитывали по методу БЭТ из изотерм сорбции-десорбции [20].

Измерения краевых углов смачивания проводили при температуре 20 °С методом проектирования изображения капли жидкости на экран [21].

Дисперсный состав модифицированных образцов определяли с помощью микроскопа и камеры Фукса Розенталя (размер ячеек 0,02 мм).

Основные физико-химические свойства (влажность, влагопоглощение, насыпную и истинную плотность) определяли по ГОСТам.

Результаты и их обсуждение

Усредненные данные результатов исследований элементного состава исходных образцов КА представлены на диаграммах рис.1, основных физико-химических свойств — в табл. 1.

Как видно из данных рис. 1 и табл. 1, КА, образуемые при сварке (обр. №1) и термической обработке в электродуговых печах (обр. № 2) близки как по составу, так и дисперсности.

Содержание железа колеблется в диапазоне 42,6–45,8 %, кремния — 15,4–21,9 %, марганца — 5,0–5,8 %, алюминия — 5,1–5,6 %.

Диаметр агломератов исходных образцов КА изменяется, в основном, в интервале 0,01–0,02 мм.

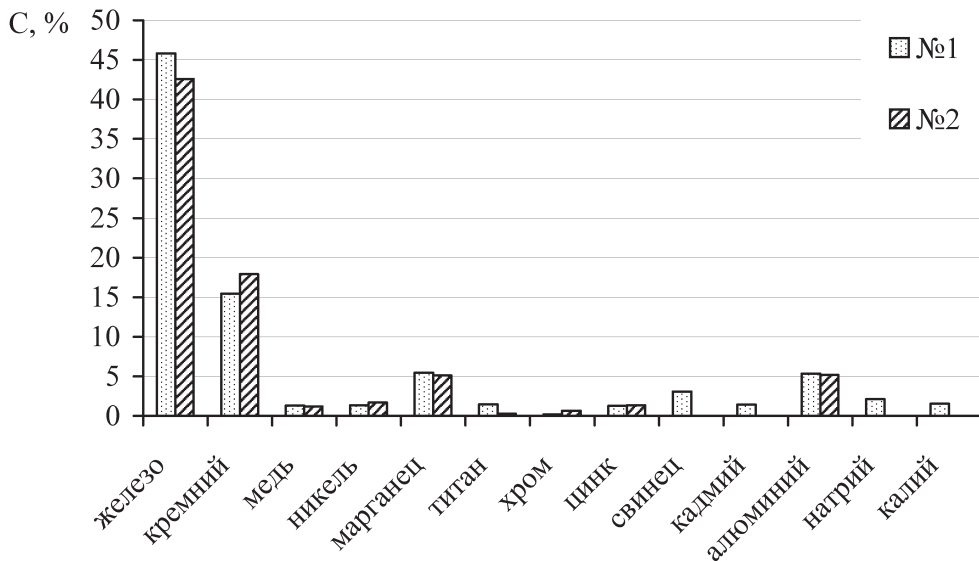


Рис. 1. Диаграммы основного элементного состава исходных образцов КА (усредненные данные из 10 образцов)

Таблица 1

Физико-химические свойства исходных образцов КА

Исходные образцы	Насыпная плотность, г/см ³	Истинная плотность, г/см ³	Влажность воздушно-сухих образцов, %	Влагопоглощение за 24 часа, %	Размер частиц, мм	Цвет
№1	0,82	1,22	3,5	9,5	меньше 0,01 — 3% агломераты: 0,01–0,02 — 90 % 0,02–0,05 — 5 % больше 0,05 — 2 %	Коричневый
№2	0,65	1,08	2,9	7,6	меньше 0,01 — 1 % агломераты: 0,01–98 % больше 0,01 — 1ч%	Темно-коричневый

Наличие значительных количеств оксида кремния (15,4–21,9 %) позволяет рассматривать процесс модификации образцов с позиции модификации кремнезема.

Условия подготовки исходных образцов КА, проведения модифицирования их поверхности и сушки представлены в табл. 2.

Таблица 2

Условия жидкофазного модифицирования

Модифицированный образец, №	Исходный образец, №	Условия предварительного высушивания исходных образцов КА		Условия модифицирования исходного материала						Условия высушивания модифицированных материалов	
		t, °С	Продолжительность, ч	Модификатор	*С _{модификатора} , %	Растворитель	Продолжительность, мин	t, °С	t, °С	Продолжительность, ч	
М 1	№ 1	170	4	ДМДХС	10	Керосин	30	50-65	130	6	
М 2	-«-	160	8	ДМДХС	10	Керосин	30	25-35	160	4	
М 3	-«-	160	8	ДМДХС	10	Бензол	30	25-35	130	8	
М 4	-«-	130	4	ДМДХС	10	Керосин	60	25-35	160	4	
М 5	-«-	160	4	ГМДС	10	Керосин	30	25-35	160	6	
М 6	-«-	130	4	ГМДС	10	Бензол	10	25-35	160	4	
М 7	-«-	130	4	ТМХС	10	Керосин	30	25-35	160	4	
М 8	-«-	130	2	ТМХС	10	Керосин	60	25-35	130	4	
М 9	№ 2	160	4	ГМДС	10	Керосин	30	25-35	160	4	
М 10	-«-	130	4	ДМДХС	10	Керосин	30	25-35	130	6	
М 11	-«-	130	4	ТМХС	10	Керосин	30	25-35	130	6	

* Соотношение твердой и жидкой фаз составляет 1: 15

Концентрация свободных силанольных групп на поверхности ТССА (обр. № 1) доступных для молекул ДМДХС, вычисленная из изотерм сорбции-десорбции ДМДХС (рис. 2), составляет 4,9 ммоль/г и довольно хо-

рошо коррелирует с величинами, определенными другими методами (табл. 3).

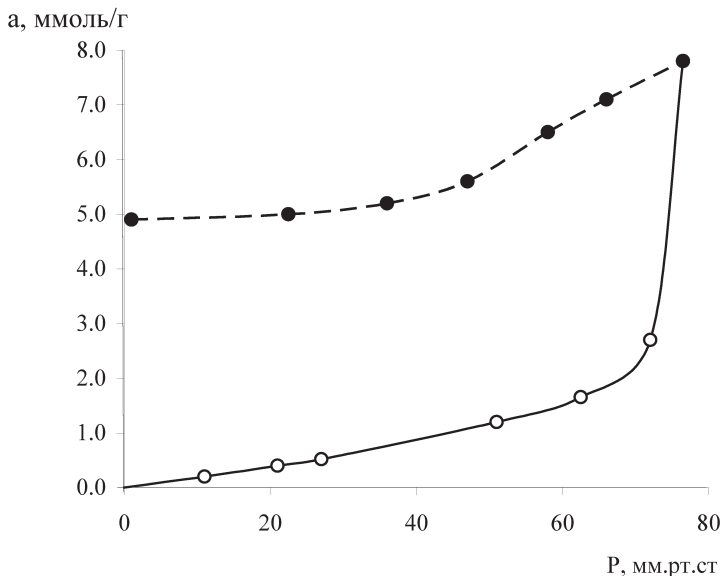


Рис. 2. Изотермы сорбции-десорбции паров ДМДХС на исходном ТССА (обр. № 1)

Таблица 3

Количество силанольных групп на поверхности ТССА (обр. № 1)

По данным элементного анализа	По потенциометрическому титрованию спиртового раствора	По данным равновесной сорбции ДМДХС	Удельная геометрическая поверхность, м ² /г [7–8]
5,3 ммоль/г (2,4 ммоль/м ²)	6,2 ммоль/г (2,8 ммоль/м ²)	4,9 ммоль/г (2,2 ммоль/м ²)	2–2,2*

* При расчетах принимали величину удельной геометрической поверхности ТССА 2,2 м²/г

О наличии остаточных гидрофильных групп, т. е. о гидрофобности исходных образцов КА и модифицированных на их основе материалов можно судить по изотермам сорбции паров воды в интервале относительных давлений p/p_s 0,05–0,3 (область Генри). На рис. 3 представлены изотермы сорбции паров воды на исходном образце ТССА (обр. № 1) и нескольких модифицированных на его основе образцов.

Все изотермы относятся к первому типу, начальные участки на всех приведенных изотермах имеют выпуклый характер, что свидетельствует о наличии определенного количества остаточных гидрофильных центров на поверхности всех исследуемых образцов. Адсорбция паров воды дает воз-

возможность выявить степень неоднородности поверхности, проследить влияние природы модификатора, метода модификации на сорбционную емкость и гидрофобность поверхности модифицированных образцов. Из данных рис. 3 видно, что сродство к воде модифицированных на основе ТССА материалов уменьшается в следующем ряду гидрофобизирующих модификаторов и условий жидкофазного модифицирования (табл. 1): ДМДХС (обр. М 2) > ТМХС (обр. М 7) > ГМДС (обр. М 5). Наилучшие результаты в условиях жидкофазного модифицирования поверхности ТССА дает применение монофункционального реагента-модификатора ГМДС (рис. 3, кривая 4). Обнаруженные различия гидрофобности триметилсилилированных образцов ТССА (обр. М 7 и М 5, табл. 1, рис. 3) при использовании в качестве реагентов-модификаторов ГМДС и ТМХС возможно связаны с каталитическим эффектом в результате появления третьего компонента (НСИ или NH₃). Полученные результаты достаточно хорошо согласуются с литературными данными [18–19].

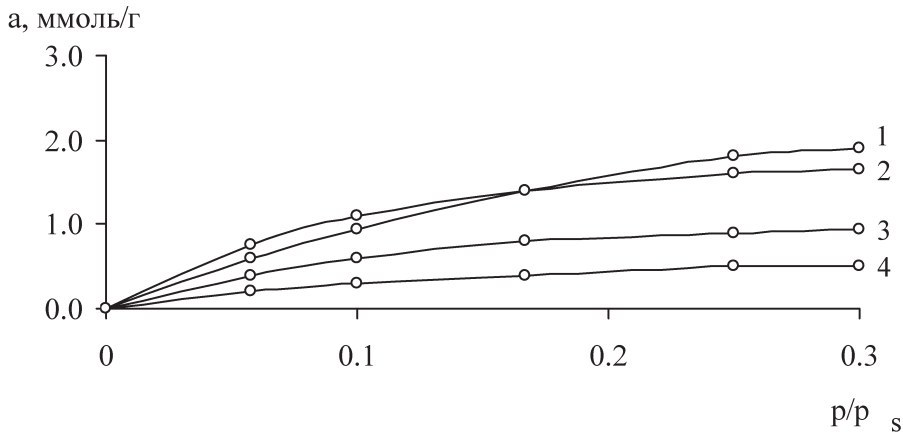


Рис. 3. Изотермы сорбции паров воды исходным ТССА — обр. № 1 (2) и ТССА, модифицированных ДМДХС — обр. М 2 (1), ТМХС — обр. М 7 (3), ГМДС — обр. М 5 (4)

При использовании бифункционального модификатора ДМДХС (рис. 3) сродство к воде модифицированного образца ТССА в области p/p_s 0,05–0,15 уменьшается по сравнению с исходным образцом, а при дальнейшем повышении давления паров воды увеличивается и при достижении p/p_s 0,3 даже превышает сродство к воде исходного образца ТССА. Это позволяет предположить, что модифицирование протекает монофункционально аналогично модифицированию кремнеземов согласно схеме 2 и, обладая активной Si — Cl группой, согласно [22] может подвергаться дальнейшему гидролизу: $\equiv \text{Si} - \text{O} - \text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl} + \text{HON} \rightarrow \equiv \text{Si} - \text{O} - \text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OH} + \text{HCl}$

Сорбционные данные хорошо согласуются с величинами краевых углов смачивания (рис. 4).

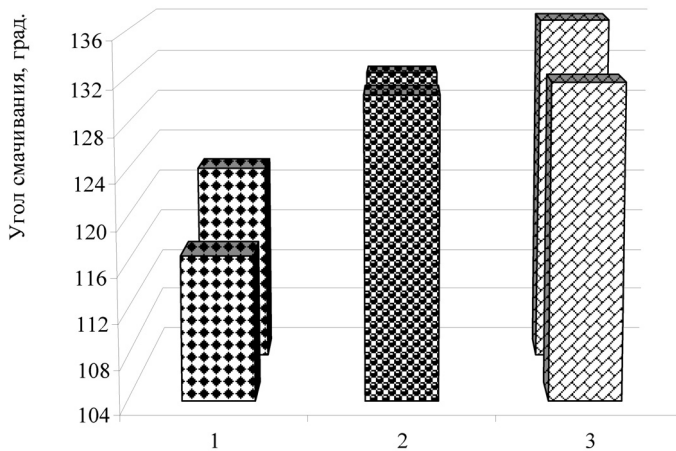


Рис. 4. Величины краевого угла смачивания для образцов ТССА, модифицированных: 1 — ДМДХС (М 1- М 4), 2 — ТМХС (М 7, М11), 3 — ГМДС (М5, М8, М 9) (номера модифицированных образцов соответствуют нумерации в табл. 2)

О степени модифицирования исходных образцов позволяют судить также данные ИК-спектроскопии (рис. 5).

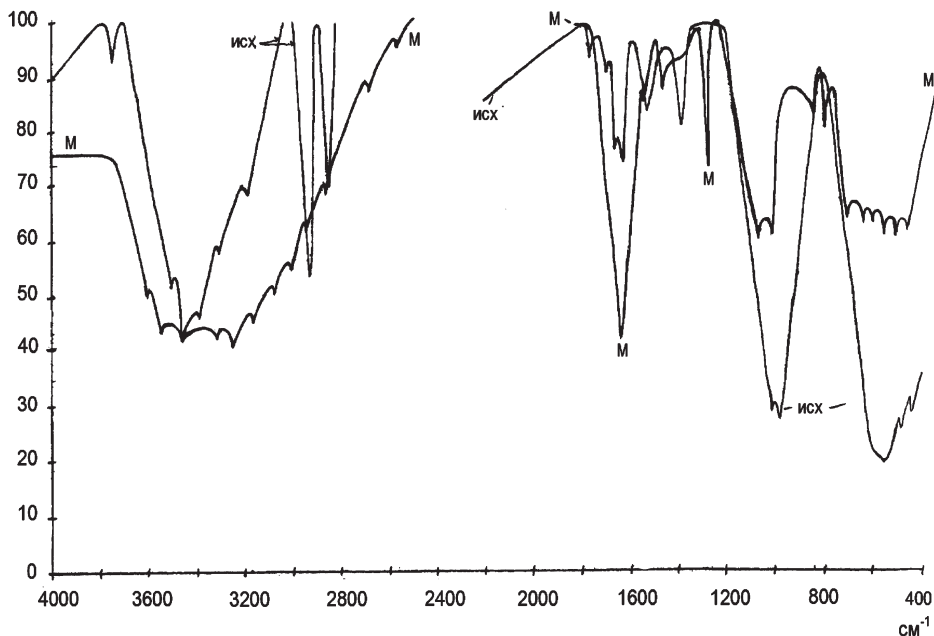


Рис. 5. ИК-спектры исходного ТССА (№ 1) и модифицированного ДМДХС (М 1) образцов (нумерация образцов соответствует нумерации в табл. 2)

В ИК спектре исходного образца ТССА присутствует узкая полоса по-

глощения при 3750 см^{-1} , характерная для изолированных ОН-групп. В области $3200\text{--}3500\text{ см}^{-1}$ и 1620 см^{-1} присутствует ряд полос поглощения, характерных для адсорбированной воды, связанной с силанольными группами водородной связью. В спектре модифицированного ДМДХС образца (М1) практически отсутствует полоса поглощения свободной ОН-группы и в области $3200\text{--}3600\text{ см}^{-1}$ наблюдается размытая полоса ассоциированных гидроксильных групп, которые при образовании сильных водородных связей, перекрываясь с полосой СН (3000 см^{-1}), дают группу мало интенсивных полос.

Кроме того, в спектре модифицированного образца появляются полосы поглощения при $1230\text{--}1259$ и 800 см^{-1} , характерные для Si (CH_3)₂ и SiCl связей, которые в области $800\text{--}810\text{ см}^{-1}$ могут перекрываться с полосой поглощения SiCl и более интенсивной полосой поглощения в области $1050\text{--}1090$, характерной для связей Si-O-Si в открытой цепи. Помимо полосы валентных колебаний Si-O-Si в области $450\text{--}500\text{ см}^{-1}$ во всех образцах наблюдаются полосы поглощения, обусловленные деформационными колебаниями Si-O связей, которые соответствуют полосе 482 см^{-1} в спектре отражения кварца [23]. Присутствие полосы поглощения SiCl в области 810 см^{-1} в модифицированном ДМДХС образце ТССА может говорить о не полном замещении ионов хлора, т. е. о монофункциональной реакции взаимодействия, что хорошо согласуется с адсорбционными данными.

Выводы

Серией экспериментальных исследований показана возможность химического модифицирования поверхности конденсационных аэрозолей кремнийорганическими модификаторами и получением на их основе гидрофобных сорбентов.

Установлено, что процесс химического модифицирования поверхности частиц конденсационных аэрозолей происходит довольно легко практически уже при комнатной температуре, что, на наш взгляд, связано с наличием на поверхности конденсационных аэрозолей сварочных и металлургических производств наряду с оксидом кремния, оксидов переходных металлов, обладающих каталитическими свойствами (Ti, Al, Ni, Mn и др.).

Литература

1. Горбань Л. Н., Метлицкий В. А., Эннан А. А. Условия труда и здоровье сварщиков: современные проблемы и пути их решения // Свароч. пр-во.- 1995. — №6. — С. 31–32.
2. Экологические и экономические аспекты сварки плавлением / Б. Е. Патон, А. А. Мазур, В. А. Метлицкий и др. // Автоматическая сварка. — 1995. — № 5. — С. 40–44.
3. Строганов А. И. Состав шлаков и их формирование при сталеплавильных процессах // Металлургические шлаки и применение их в строительстве. — М.: Госстройиздат, 1962. — С. 47–49.
4. Пул Г., Оуэнс Ф. Нанотехнологии. — М.: Техносфера, 2006. — 336 с.
5. Гусев А. И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. — М.: Физматлит, 2007. — 416 с.
6. *Voltkevich V. Welding fumes: formation, properties and biological effects.* — Cabridge: Abington publ., 1995. — 109 p.
7. Электросварочная пыль — наполнитель термопластов / П. Е. Матковский, Л. Н. Распопов, А. А. Эннан, П. А. Иванченко // Машиностроитель. — 1997. — № 2. — С. 2–7.
8. Эннан А. А., Иванченко П. А., Шихалева Г. Н. Перспективы утилизации твердой составляющей сварочных аэрозолей // Автоматическая сварка. — 2000. — № 2. — С. 56.
9. Твердая составляющая сварочных аэрозолей — наполнитель полимерных композиционных материалов / П. А. Иванченко, Л. А. Мариняко, Г. Н. Шихалева, П. Е. Матковский // Тр. 1 Межд. науч. практ. конф «Защита окружающей среды, здоровье, безопасность в сварочном производстве». — Одесса, 11–13 сентября 2002. — Астропринт. — С. 364–370.
10. Пат.17837 А Україна, МПК С 08L63/02. Полімерна композиція / А. А. Еннан, П. О. Іванченко, Л. А. Мариняко. — Заявл. 28.06.95. Опубл. 3.06.97.
11. Пат. 18075 А Україна, МПК С 08L65/02. Термостійке покриття. — Заявл. 28.06.95; Опубл. 3.06.97.
12. А.с. 1324677 СССР, МКИ В 01 Д 53/02. Адсорбент фтора из газа / В. М. Солодов, А. С. Байрамуков, А. Н. Бутвин и др. — № 4018448/31-26; Заявл.06.02.86; Опубл. 23.07.87.
13. Брицке М. Э. Атомно-абсорбционный анализ. — М.: Химия, 1982. — С.29–30.
14. Хавезов А., Цалев Д. Атомно-абсорбционный анализ. — Л.: Химия, 1983. — С. 57–62.
15. Методические указания на определение вредных веществ в сварочном аэрозоле, МЗ СССР, Москва, 1981. — 75 с.
16. Алексеев В. Н. Количественный анализ. — М.: Химия, 1972. — С. 47–64.
17. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии / Под ред. А. В. Киселева, В. П. Древинга. — М.: Изд-во МГУ, 1973. — 108 с.
18. Основные закономерности взаимодействия силанольных групп кремнезема с алкилхлорсиланами ряда $\text{Si}_n\text{Si}(\text{CH}_3)_{4-n}$ ($n=0-4$) / В. А.Тертых, А. А. Чуйко, К. И. Ткаченко, В. В. Павлов // Теор. и exper. химия. — 1975. — Т. 11, № 2. — С.174–179.
19. Белякова Л. А., Варварин А. М. Изучение химии поверхности кремнезёмов, модифицированных триметилсилильными и диноцепочечными алкильными группами // Укр.хим. журн. — 1998. — Т. 64, № 1. — С.22–30.
20. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. — М.: Мир, 1970. — 66с.
21. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии / Под ред. Ю. Г. Фролова и А. С. Градского. — М.: Химия, 1986. — 215 с.
22. Взаимодействие триметилгалогенсиланов с поверхностью кремнезема / В. А. Тертых, Л. А. Белякова, А. М. Варварин и др. // Теор. и exper. химия. — 1982. — № 6. — С. 717–722.
23. Взаимодействие молекул воды и других полярных веществ с гидрофильными центрами гидрофобных адсорбентов/ Ю. И. Тарасевич, А. И. Жукова, Б. В. Аксененко, С. В. Бондаренко // Укр. хим. ж. — 1997. — № 3. — С. 14–21.

**А. А. Еннан, Г. М. Шихалєва, О. Д. Чурсіна, С. К. Бабінец,
О. В. Карєбін**

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

МОДИФІКАЦІЯ ПОВЕРХНІ КОНДЕНСАЦІЙНИХ АЕРОЗОЛЕЙ ЗВАРЮВАЛЬНИХ ТА МЕТАЛУРГІЙНИХ ВИРОБНИЦТВ

Резюме

Запропонована хімічна модифікація поверхні конденсаційних аерозолей (КА), що утворюються при термічній обробці металів (процесах зварювання, лиття) кремнійорганічними модифікаторами різної функціональності. Встановлено, що адсорбція парів води на модифікованих зразках КА суттєво зменшується та змінюється в залежності від природи модифікатора та умов проведення модифікації.

Ключові слова: модифікація, кремнійорганічні модифікатори, конденсаційні аерозолі

**A. A. Ennan, G. N. Shikhaleeva, O. D. Chursina, S. K. Babinets,
A. V. Karebin**

Institute of physics and Chemistry for Environmental and Human. Protection of
National Academy of Science of Ukraine
3 Preobrazhenskaya str., Odessa, 65082, Ukraine

MODIFICATION OF SURFACE KONDENSITSIONNYH AEROSOLS WELDING AND METALLURGICHESKIH PRODUCTIONS

Summary

Chemical modification of surface kondensitsionnyh aerosols (KA) which formation when heat treatment metals (process of weld, foundry processes) with application chlorosilanes are suggested. Adsorbtion vapor of water on modification powders KA decreases and changes in varies from modifier and conditions modification are settled.

Key words: chemical modification, kondensitsionny aerosol.

УДК 543:395:544.723:544.478.32-039.662

А. Н. Чеботарёв, Т. М. Щербакова, Е. В. Деревянко, А. А. Головко
Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова,
химический факультет, кафедра аналитической химии,
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082, Украина, e-mail: alexch@ukr.net

АДСОРБЦИОННОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ ИОНОГЕННЫМИ ПАВ ОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ С РАЗЛИЧНЫМИ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ

Исследована адсорбция ионогенных ПАВ на поверхностях оксидов алюминия с различными кислотно-основными функциями. Показано, что наиболее эффективное модифицирование поверхности оксидов алюминия различного типа может быть осуществлено с использованием анионных ПАВ. Причем формирование первичного монослоя с вертикальной ориентацией молекул, начиная с низких концентраций, происходит в случае ПАВ с большей молекулярной массой и числом углеводородных радикалов.

Ключевые слова: адсорбция, ионогенные ПАВ, оксиды алюминия, модифицирование.

Низкотемпературная модификация оксида алюминия $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ — популярный неорганический сорбент и носитель, широко применяется при извлечении и концентрировании веществ различной природы, однако он не отличается высокой избирательностью. В связи с тем, что основное влияние на адсорбционные свойства Al_2O_3 оказывает химическая природа его активных центров, некоторое повышение избирательности Al_2O_3 реализуется при обработке его поверхности растворами кислот или щелочей в процессе производства хроматографических сорбентов [1]. С целью изменения кислотно-основных и комплексобразующих свойств, гидрофобно-гидрофильного баланса (ГГБ) поверхности, а также повышения селективности, помимо кислотной и щелочной обработки, получила распространение модификация поверхности Al_2O_3 органическими соединениями, в том числе поверхностно-активными веществами (ПАВ) [2, 3]. Известно, что ПАВ, обладая дифильным строением, адсорбируются на границе раздела различных фаз, включая твердое тело — раствор ПАВ, существенно изменяя свойства поверхности сорбентов, которые нашли применение в различных видах хроматографии [1, 3, 4]. С другой стороны, такие адсорбенты, с измененными поверхностными характеристиками, могут быть использованы в качестве носителей аналитических форм при разработке адсорбционно-спектроскопических и тест-методик определения ионов металлов в виде их различных соединений — ионных пар, комплексных соединений с органическими реагентами и др.

При проведении адсорбции из водных растворов сорбатов различной природы поверхность указанных типов оксида алюминия подвергается гидратации с формированием на ней льюисовских и бренстедовских кислотных и

основных центров, количество которых отличается в зависимости от кислотно-основной модификации оксида алюминия и кислотности среды [5, 6].

Образование гидратных приповерхностных слоев на указанных оксидах алюминия, в которых молекулы воды удерживаются вследствие донорно-акцепторных взаимодействий, например, ион-дипольных, образования водородных связей, часто затрудняют адсорбцию сорбатов органической природы поверхностью. Введение в сорбционную систему дифильных веществ различной природы способствует разрыхлению гидратной оболочки, частичной гидрофобизации поверхности сорбента и уменьшению ее полярности. В результате чего расширяется круг органических сорбатов, включая комплексные соединения с органическими лигандами, с заметным вкладом в величину их ГГБ гидрофобной составляющей, что способствует взаимодействию с вновь организованной поверхностью за счет гидрофобных сил [3, 4].

В данной работе приведены результаты исследования адсорбции ионогенных ПАВ: катионных — этония (ЭТ), хлорида цетилпиридиния (ХЦП) и анионных — додецилсульфата натрия (ДДСNa), тетрадецилсульфата натрия (ТДСNa) на поверхностях оксидов алюминия с различными кислотно-основными функциями: кислый ($Al_2O_{3(кисл)}$), нейтральный ($Al_2O_{3(нейтр)}$), основной ($Al_2O_{3(осн)}$), значения изоэлектрических точек которых соответствуют pH 5,0; 8,0 и 9,2. Выбранные в качестве модификаторов ПАВ отличаются как знаком и величиной заряда полярных групп, так и длиной углеводородных радикалов. Посадочные площади горизонтально (планарно) располагающихся ПАВ относительно полярной поверхности указанных оксидов алюминия ($S_{гор}$) и их гидрофильной части в случае вертикального ($S_{верт}$) (наклонного) распределения, рассчитаны с помощью моделей Стюарта — Бриглеба [7]. Значения ГГБ, являющиеся критерием гидрофобно-гидрофильного баланса Шатца [8], вычислены по формуле $ГГБ = n_c - 4 n_f^{1/2}$, где n_c — число гидрофобных фрагментов (число атомов углерода), n_f — число полярных фрагментов (табл. 1).

Адсорбцию ПАВ проводили в статических условиях на указанных выше оксидах алюминия для хроматографии бельгийской фирмы “Acros organics” с зернением 50–500 мкм, что соответствует удельной поверхности по БЭТ ~200 м²/г ($S_{сорб}$).

Таблица 1

Площадь, занимаемая молекулой ПАВ, при ее горизонтальном и вертикальном расположении

ПАВ	$S_{гор}$, нм ²	$S_{верт}$, нм ²	ГГБ
ДДСNa	0,73±0,1	0,14±0,1	8,0
ТДСNa	0,86±0,1	0,14±0,1	10,0
ХЦП	1,20±0,1	0,28±0,1	17,0
ЭТ	1,91±0,1	0,41±0,1	24,3

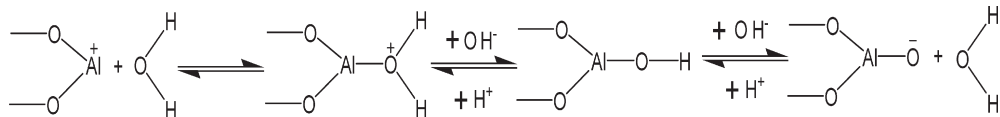
Типы и количество поверхностных функциональных групп оксидов алюминия в изоэлектрической точке приведены в работе [6]. Так, на поверхности $Al_2O_{3(кисл)}$ содержится $1,39 \cdot 10^{-4}$ моль/г положительно заряжен-

ных групп $\begin{array}{c} \text{---O---} \\ | \\ \text{---O---Al}^+ \end{array}$ и $\begin{array}{c} \text{---O---} \\ | \\ \text{---O---Al}^+ \end{array}$, на $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{нейтр})$ и $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{осн})$ они отсутствуют; нейтральные группы $\begin{array}{c} \text{---O---} \\ | \\ \text{---O---Al---OH} \end{array}$ в количестве $0,29 \cdot 10^{-4}$ моль/г определены только для $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{нейтр})$; отрицательно заряженные функциональные группы $\begin{array}{c} \text{---O---} \\ | \\ \text{---O---Al---}\bar{\text{O}} \end{array}$ в количестве $1,20 \cdot 10^{-4}$ моль/г и $1,00 \cdot 10^{-4}$ моль/г содержатся на поверхности $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{нейтр})$ и $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{осн})$ соответственно.

Стандартные растворы ДДСNa, ТДСNa, ЭТ, ХЦП с концентрацией $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л готовили растворением соответствующих навесок ПАВ в дистиллированной воде. Равновесные концентрации АПАВ (ДДСNa, ТДСNa) определяли экстракционно-фотометрически с метиленовым синим [9], а КПАВ (ЭТ, ХЦП) — с бромтимоловым синим на КФК-2 [10]. Необходимое значение pH устанавливали добавлением растворов HCl и NaOH и контролировали с использованием иономера И-130.2М.1.

Результаты и их обсуждение

Кислотность среды является важным параметром сорбционного процесса, так как от pH среды зависят адсорбционные свойства компонентов рассматриваемой гетерогенной системы «оксид алюминия — водный раствор ПАВ». В зависимости от кислотности водных суспензий указанных оксидов алюминия на поверхности возможны следующие протолитические равновесия, согласно приведенной схеме:



Учитывая возможность химического разрушения поверхности Al_2O_3 в достаточно кислой и щелочной областях pH, диапазон кислотности исследования степени извлечения ПАВ составлял pH 2-9 (рис. 1).

Как следует из приведенных зависимостей $A, \% = f(\text{pH})$ как для АПАВ, так и для КПАВ степень адсорбции выше для ПАВ с большими значениями критических концентраций мицеллообразования и вкладом гидрофобной составляющей в величину ГГБ (табл.1), что соответствует 92 — 100% для ТДСNa и 47 — 91% для ДДСNa, 75 — 96% для ЭТ и 63 — 94% для ХЦП. К тому же, для ТДСNa и ЭТ характерна меньшая зависимость степени адсорбции от pH, а следовательно, кислотно-основной модификации сорбента и заряда его поверхности. Для ПАВ с меньшей длиной углеводородного радикала наблюдается более выраженный вклад в адсорбцию преимущественно электростатических сил взаимодействий. Так, адсорбция ДДСNa на всех типах сорбентов максимальна при pH 2-4 и составляет 66 — 90%, что связано с электростатическим взаимодействием АПАВ с положительно заряженными функциональными группами на поверхности.

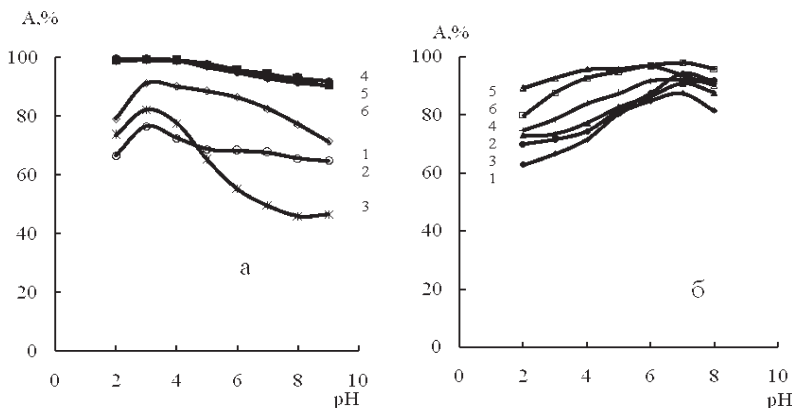


Рис. 1. Зависимость степени адсорбции АПАВ (а) и КПАВ (б) на Al_2O_3 от рН раствора: 1, 2, 3 — ДДСНа (а) и ХЦП (б); 4, 5, 6 — ТДСНа (а) и ЭТ (б); 1, 4 — $\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{кисл})}$; 2, 5 — $\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{нейтр})}$; 3, 6 — $\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{осн})}$ ($C_{\text{ПАВ}} = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $m_c = 0,1$ г; $\tau = 30$ мин.)

Аналогичное увеличение адсорбции до 85–94% наблюдается для ХЦП в области рН 6–8, вследствие электростатического притяжения между катионами ХЦП и отрицательно заряженными центрами на поверхности сорбентов. Следует отметить, что для ДДСНа и ХЦП более существенную роль играет плотность поверхностных зарядов исследуемых сорбентов, имеющих разные кислотно-основные характеристики. Так, например, для ДДСНа при рН 3 $A = 91\%$ на $\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{кисл})}$ и 83% на $\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{осн})}$, а при рН 9 — 71% и 47% соответственно.

Для установления механизма адсорбции исследуемых ПАВ оксидами алюминия с учетом геометрии пространственного формирования монослоя по результатам сорбции были построены соответствующие изотермы адсорбции ПАВ на всех формах оксида алюминия (рис. 2, 3).

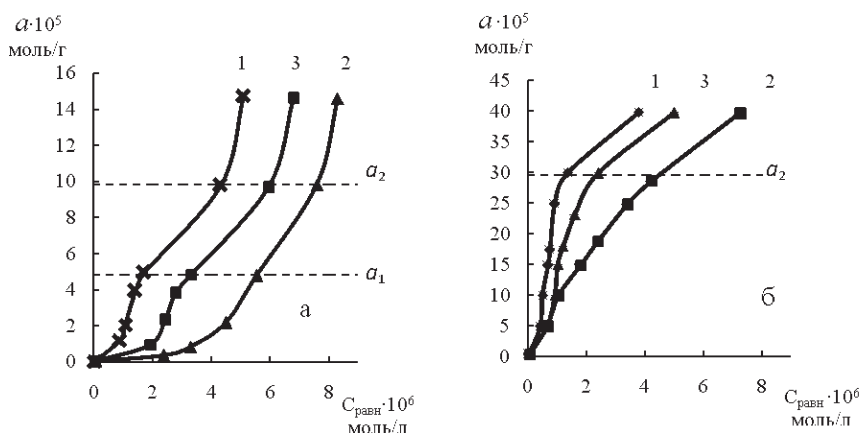


Рис. 2 Изотермы адсорбции ДДСНа (а) и ТДСНа (б) на Al_2O_3 : 1 — $\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{кисл})}$; 2 — $\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{нейтр})}$; 3 — $\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{осн})}$ (рН=3; $m_c = 0,1$ г; $\tau = 30$ мин.)

Сравнивая изотермы адсорбции АПАВ (рис. 2) следует отметить, что для ДДСNa (рис. 2а), в отличие от ТДСNa (рис. 2б), наблюдается последовательное насыщение поверхности сорбента, что проявляется в четко выраженных изломах на кривых изотерм, соответствующих определенным значениям адсорбции — a_1 и a_2 . В соответствии с проведенными расчетами и сопоставления значений суммарных занимаемых площадей всех адсорбированных молекул АПАВ согласно значениям адсорбции с исходными площадями поверхности сорбентов можно отметить, что для ДДСNa при a_1 равной $4,8-5,0 \cdot 10^{-4}$ моль/г (табл. 1 и 2) и планарном расположении молекул их суммарная площадь ($S_{\text{сум}}$), рассчитанная из равенства $S_{\text{сум}} = S_{\text{ДДСNa}} \cdot a_1 \cdot N_A$ (N_A — число Авогадро) для $\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{кисл})}$ составляет $220 \text{ м}^2/\text{г}$, для $\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{нейтр})}$ и $\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{осн})}$ — $211 \text{ м}^2/\text{г}$ и практически близки величине $S_{\text{сорб}}$ ($\sim 200 \text{ м}^2/\text{г}$). При достижении значения адсорбции a_2 ($9,7 - 9,8 \cdot 10^{-4}$ моль/г) наблюдается переориентация молекул ДДСNa в монослой относительно поверхности сорбентов, о чем свидетельствуют расчетные данные. Так, при условии планарной ориентации соотношение $S_{\text{сум}}/S_{\text{сорб}}$ составляет $\sim 2:1$ при $S_{\text{сум}} = 431 \text{ м}^2/\text{г}$ для $\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{кисл})}$ и для $\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{нейтр})}$ и $S_{\text{сум}} = 426 \text{ м}^2/\text{г}$ для $\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{осн})}$, а в случае вертикальной — отношение $S_{\text{сум}}/S_{\text{сорб}}$ — всего лишь $0,4:1$, где $S_{\text{сум}}$ для каждого из оксидов алюминия находится в пределах $82 \text{ м}^2/\text{г}$.

Отношение площадей дает нам основание предполагать о промежуточной ориентации молекул ДДСNa, скорее всего — наклонной, что, в свою очередь, приводит к частичному блокированию адсорбционных центров Al_2O_3 .

Таблица 2

Значения адсорбции исследуемых ПАВ на оксидах алюминия

ПАВ	pH _{отт}	$\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{кисл})}$		$\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{нейтр})}$		$\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{осн})}$	
		a_1 , моль/г	a_2 , моль/г	a_1 , моль/г	a_2 , моль/г	a_1 , моль/г	a_2 , моль/г
ДДСNa	3	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$9,8 \cdot 10^{-5}$	$4,8 \cdot 10^{-5}$	$9,8 \cdot 10^{-5}$	$4,8 \cdot 10^{-5}$	$9,7 \cdot 10^{-5}$
ТДСNa	3	—	$3,0 \cdot 10^{-4}$	—	$2,9 \cdot 10^{-4}$	—	$3,0 \cdot 10^{-4}$
ХЦП	7	$3,0 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$4,0 \cdot 10^{-5}$	$1,9 \cdot 10^{-4}$	$4,0 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$
ЭТ	7	—	$3,8 \cdot 10^{-6}$	—	$3,9 \cdot 10^{-6}$	—	$3,9 \cdot 10^{-6}$

Дальнейшее увеличение исходной концентрации ДДСNa ($>a_2$) приводит к изменению механизма адсорбции, и, как следствие, к формированию полислоев на вновь организованной гидрофобизированной поверхности.

Что же касается адсорбции ТДСNa (рис. 2б), то в целом ход восходящих ветвей из нулевой координаты для изотерм адсорбции ТДСNa свидетельствует о более высоком его сродстве к поверхности Al_2O_3 , чем ДДСNa, что согласуется с бóльшим размером (на две CH_2 группы) алкильного радикала в молекулах ТДСNa. Причем изначальное формирование монослоя осуществляется, по нашему мнению, за счет вертикально ориентированных молекул, о чем свидетельствует наличие на изотермах адсорбции только одного заметного излома с выходом на наклонное плато, соответствующего

адсорбции a_2 ($\sim 3,0 \cdot 10^{-4}$ моль/г), что практически в три раза больше значения a_2 для ДДСНа. Стабильности вертикального распределения молекул ТДСНа на поверхности сорбентов способствуют дополнительные латеральные взаимодействия углеводородных радикалов, что подтверждается рассчитанными нами соотношением $S_{\text{верт}}/S_{\text{сорб}}$ при a_2 как 1,3:1 (252 м²/г для $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{кисл})$, 241 м²/г для $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{нейтр})$ и 252 м²/г для $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{осн})$ при $S_{\text{сорб}} \sim 200$ м²/г).

Наблюдаемый рост величины адсорбции при увеличении исходной концентрации ТДСНа в системе ведет, как и в случае ДДСНа, к формированию полислоев. Для обоих АПАВ насыщение поверхности Al_2O_3 происходит при увеличивающихся равновесных концентрациях в ряду $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{кисл})$, $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{осн})$, $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{нейтр})$. Это связано с тем, что при оптимальном pH 3 сорбции АПАВ адсорбционными центрами исследуемых сорбентов преимущественно служат положительно заряженные центры. При этом, вполне естественно, что на $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{кисл})$ плотность положительных зарядов больше, а на $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{нейтр})$ — меньше, вследствие недостаточной протонизации его функциональных групп.

На рис. 3 представлены изотермы адсорбции для КПАВ (ХЦП и ЭТ), анализ которых свидетельствует о схожести механизмов, а также способов формирования монослоя с выше рассмотренными АПАВ. Особенно четко эта схожесть проявляется при сравнении пар ДДСНа — ХЦП и ТДСНа — ЭТ, т.е. с учетом молекулярной массы и числа их углеводородных радикалов. Как и в случае ДДСНа (рис. 2а), для ХЦП (рис. 3а) наблюдается последовательный характер насыщения поверхности с поэтапным формированием монослоя сначала планарно ориентированных молекул ХЦП, характеризующихся величиной a_1 (табл. 2), которые при повышении исходной концентрации ПАВ переходят в наклонное, а затем — вертикальное положение (a_2). Формы изотерм ЭТ (рис. 3б) однозначно свидетельствуют об вертикальной ориентации его молекул аналогично ТДСНа (рис. 2б).

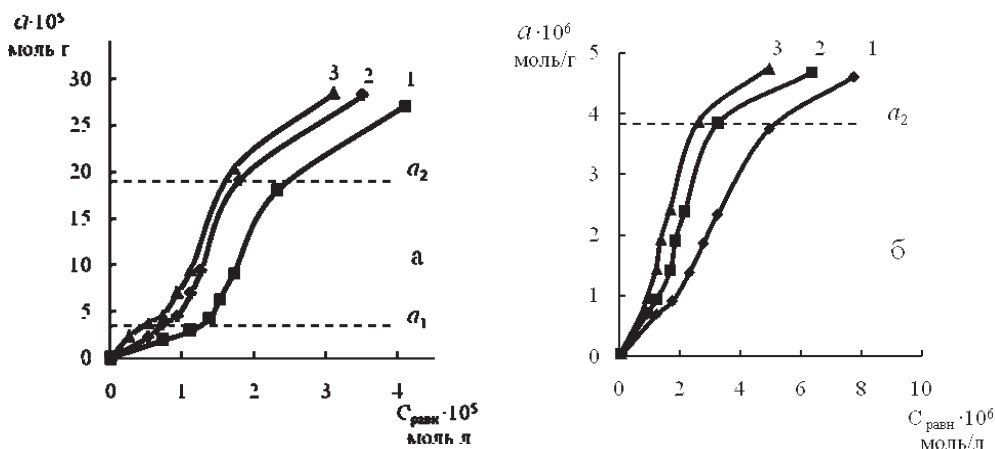


Рис. 3. Изотермы адсорбции ХЦП (а) и ЭТ (б) на Al_2O_3 :
 1 — $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{кисл})$, 2 — $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{нейтр})$; 3 — $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{осн})$ (pH=7; $m_c = 0,1\text{г}$; $\tau = 30$ мин.)

Следует заметить, что, независимо от типа Al_2O_3 величины a_1 и a_2 для

АПАВ значительно превосходят соответствующие значения для КПАВ (табл. 2). С нашей точки зрения, это можно объяснить с двух позиций, а именно: разницей в размерах посадочных площадей анионных и катионных ПАВ (табл. 1), а также значением рН максимальной сорбции, что в свою очередь ведет к заметному изменению соотношения количества положительных и отрицательных адсорбционных центров. Причем нельзя исключать тот факт, что при адсорбции АПАВ формируется сплошной покров соответствующих молекул, а для КПАВ в определенной степени присуща их локализация по конкретным адсорбционным центрам с формированием так называемого островкового покрова.

Десорбция исследуемых ПАВ с поверхности всех типов Al_2O_3 водными растворами кислот и щелочей с концентрацией 10^{-4} – 10^{-1} моль/л незначительна (3–8 %), что свидетельствует о достаточно прочном закреплении как АПАВ, так и КПАВ.

Таким образом, с учетом сравнительного анализа рассчитанных величин адсорбции, можно считать, что наиболее эффективное модифицирование поверхности оксидов алюминия различного типа может быть осуществлено с использованием анионных ПАВ. Причем формирование первичного монослоя с вертикальной ориентацией молекул, начиная с низких концентраций, происходит в случае ПАВ с большей молекулярной массой и числом углеводородных радикалов.

Полученные данные позволяют считать возможной реализацию на вновь организованной, частично гидрофобизированной, поверхности оксидов алюминия новых адсорбционных аналитических форм при разработке методик определения микроколичеств веществ, содержащих в своем составе как полярные, так и неполярные функциональные группы различного природного происхождения.

Литература

1. Лурье А. А. Хроматографические материалы. — М.: Химия, 1978. — 440 с.
2. Хохлова Т. Д. Адсорбция красителей на оксиде алюминия, модифицированном олеиновой кислотой // Вестник Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. — 2006. — Т. 47, № 5. — С. 335–338.
3. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах / К. Холмберг, Б. Йенссон, Б. Кронберг, Б. Линдман. — М.: БИНОМ, 2007. — 528 с.
4. Адсорбция органических веществ из воды / А. М. Когановский, Н. А. Клименко, Т. М. Левченко, И. Г. Рода. — Л.: Химия, 1990. — 256 с.
5. Строение и свойства адсорбентов и катализаторов / Под ред. Б. Г. Лисичкина — М.: Мир, 1973. — 654 с.
6. Чеботарёв А. Н., Щербакова Т. М., Курта Е. Н., Трущ Е. В. Кислотно-основные свойства оксидов алюминия различных типов // Вестник ОНУ. Хи-мия. — 2006. — Т. 11, № 2. — С. 112–120.
7. Абрамзон А. А., Зайченко Л. П., Файнгольд С. И. Поверхностно-активные вещества: Синтез, анализ, свойства, применение. — Л.: Химия, 1988. — С. 185–186.
8. Рудаков О. Б., Хайрутдинова А. Д., Один А. П., Болотов В. М. Фракционный состав антоциановых красителей из растительных экстрактов и контроль над ним методом ВЭЖХ // Вестник ВГУ. — 2004. — № 1. — С.85–93.
9. Абрамзон А. А., Бочаров В. В., Гаевой Г. Н. Поверхностно-активные вещества: Справочник. — Л.: Химия, 1979. — С. 349–350.

10. *Коренман И. М.* Фотометрический анализ. Методы определения органических веществ. — М.: Химия, 1977. — 375 с.

О. М. Чеботарьов, Т. М. Щербакова, О. В. Дерев'янку, Г. О. Головко
Одеський національний університет імені І. І. Мечникова,
хімічний факультет, кафедра аналітичної хімії,
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082, Україна,
e-mail: alexch@ukr.net

АДСОРБЦІЙНЕ МОДИФІКУВАННЯ ІОНОГЕННИМИ ПАР ОКСИДІВ АЛЮМІНІЮ З РІЗНИМИ КИСЛОТНО-ОСНОВНИМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ

Резюме

Досліджено адсорбцію іоногенних ПАР на поверхнях оксидів алюмінію з різними кислотно-основними функціями. Показано, що найбільш ефективне модифікування поверхні оксидів алюмінію різного типу може бути здійснено з використанням аніонних ПАР. Причому формування первинного монослоя з вертикальною орієнтацією молекул, починаючи з низьких концентрацій, відбувається у випадку ПАР з більшою молекулярною масою і числом вуглеводневих радикалів.

Ключові слова: адсорбція, іоногенні ПАР, оксиди алюмінію, модифікування.

A. N. Chebotarev, T. M. Shcherbakova, E. V. Derevianko, A. A. Golovko
I. I. Mechnikov National University of Odessa
Department of Analytical Chemistry,
Dvoryanskaya Str., 2, Odessa, 65082, Ukraine,
e-mail: alexch@ukr.net

ADSORPTION MODIFYING IONOGENIC SURFACTANT ON ALUMINA WITH DIFFERENT ACID-BASE CHARACTERISTICS

Summary

Studied the adsorption of ionic surfactants on the surfaces of alumina with different acid-base functions. It is shown that the most effective modification of the surface of alumina of various types can be accomplished with the use of anionic surfactants. And the formation of primary monolayer with a vertical orientation of the molecules, ranging from low concentrations, in the case of surfactants with higher molecular weight and the number of hydrocarbon radicals.

Key words: adsorption, ionogenic surfactants, alumina, modification.

УДК [666.762:658.567.1]:54.055

М. В. ЛуханинСибирский государственный индустриальный университет,
ул. Кирова, 42, Новокузнецк, 654007, Россия
kafspun@sibsiu.ru**МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ НОВЫХ ОГНЕСТОЙКИХ
КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
ВТОРИЧНЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ РЕСУРСОВ**

Установлена возможность получения из природных ресурсов Кузбасса и отходов промышленности, с помощью механохимического способа помола смесей, нового муллито-кордиеритового композита, пригодного для производства широкого ассортимента огнеупорных и керамических изделий.

Ключевые слова: природные ресурсы, муллит, кордиерит, кордиерито-муллитовая смесь, механохимический синтез.

В данной работе приведены результаты исследований по синтезу муллита, кордиерита и кордиерито-муллитовой смеси из природных компонентов (глины Единисского месторождения и талька Алгуйского месторождения в Кузбассе и золоотвалов ТЭЦ-4 г. Омска).

Предварительные исследования вышеуказанных природных компонентов Кузбасса и золы ТЭЦ-4 г. Омска [1] показали возможность их применения для создания новых огнестойких бетонов и масс с использованием механической активации смесей в необходимом соотношении в планетарных мельницах конструкции ИХТТМ СО РАН.

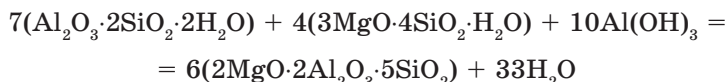
Установлено, что при добавлении к глине талька Алгуйского месторождения и гидроксида алюминия, а также при подшихтовке к золе оксидов магния, кремния, гидроксида алюминия, с применением предварительной механической активации и последующей термической обработки при температуре 1260 °С, получены муллит, кордиерит и кордиерито-муллитовая смесь.

Для получения указанных целевых продуктов из природных ресурсов составлялись следующие смеси:

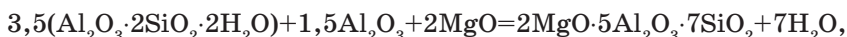
муллит



кордиерит



кордиерито-муллитовая смесь



где $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – практический чистый каолинит во вновь открытом Единисском месторождении огнеупорных глин на севере Кузбасса;
 $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – тальк Алгуйского месторождения на юге Кузбасса.

Смеси активировались в лабораторной планетарной мельнице АГО-3 (конструкции ИХТТИМ СО РАН) в течение 5 минут, а затем нагревались при 1260°C (на 200–3000°C ниже без применения активации) в течение 2 часов. Результаты рентгенофазового анализа продуктов синтеза приведены на рис. 1–3.

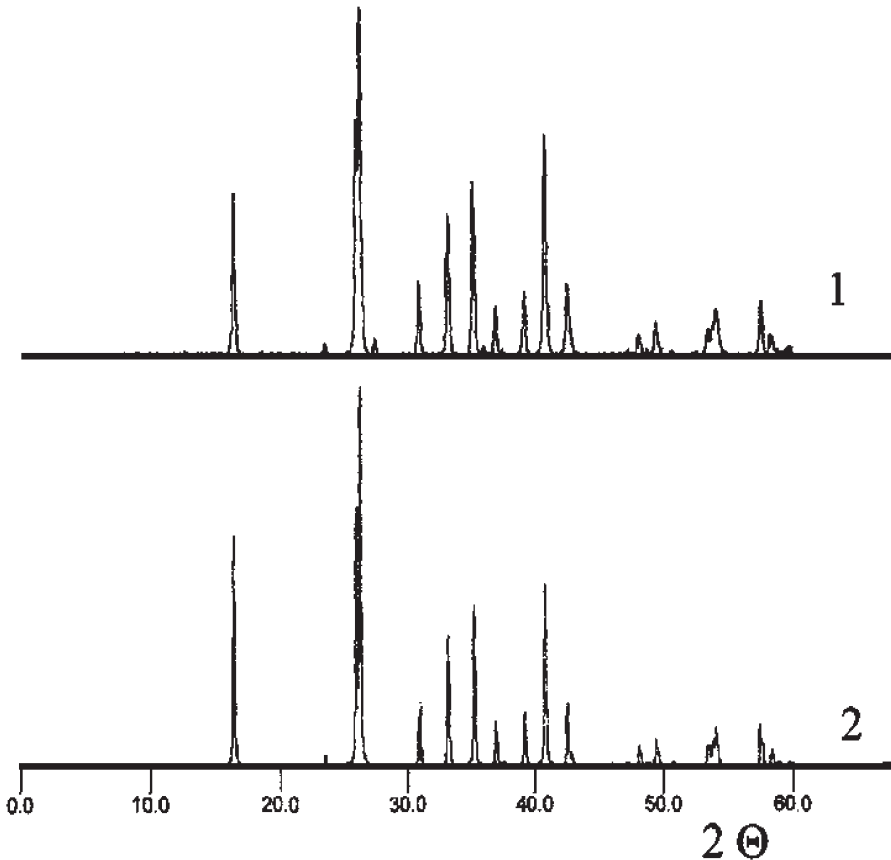


Рис. 1. Дифрактограмма продукта синтеза из смеси, соответствующей муллиту (1) и стандартная дифрактограмма (2)

Результаты синтеза муллита представлены на рис. 1. Нижняя дифрактограмма (Powder Diffraction Data) – стандартная. Как видно из рис. 1 обе дифрактограммы по-существу идентичные. Кордиерит (рис. 2) имеет низкий коэффициент термического расширения (что очень важно при эксплуатации) ($1,8 \cdot 10^{-6}$), но обладает низкой температурой плавления 1450 °С. По этой причине представляется разумным изготовить смесевую композицию его с муллитом, температура плавления которого 1890 °С. Керамика из этой смеси, наряду с низким коэффициентом расширения, будет иметь более высокую температуру плавления.

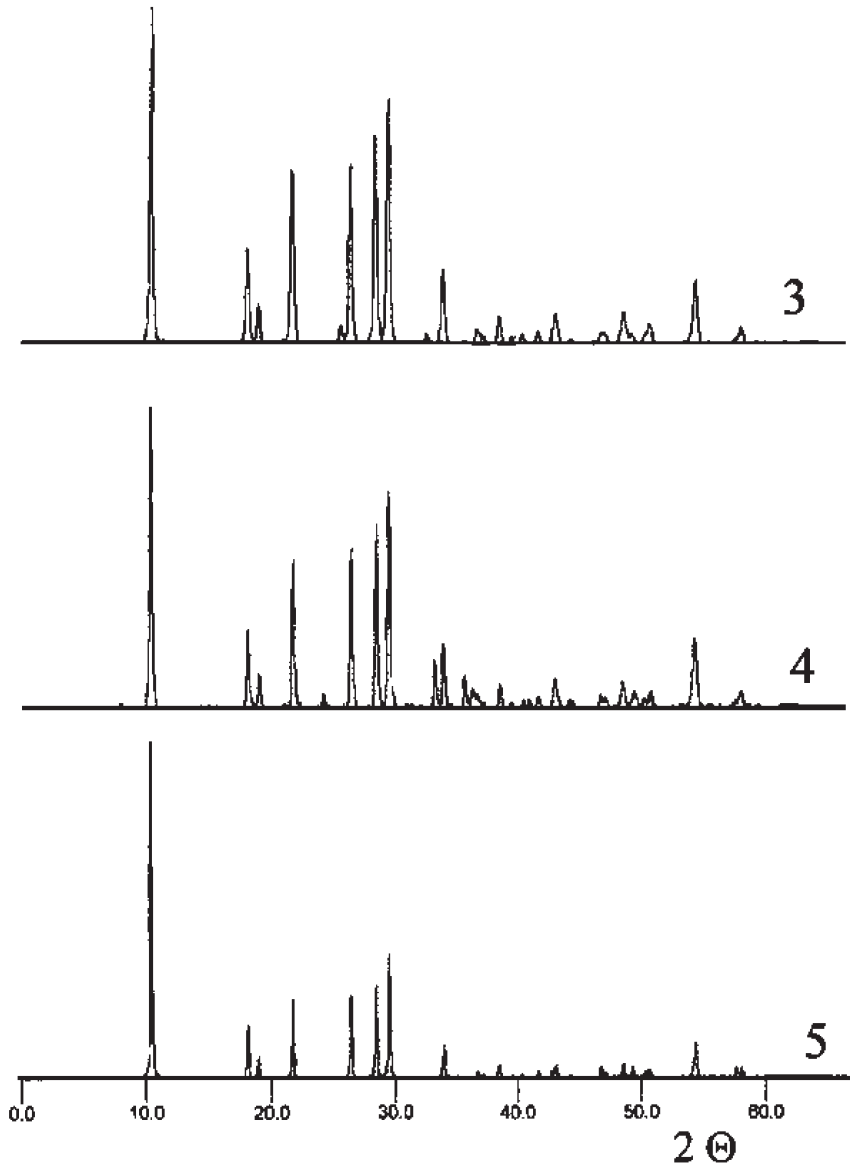


Рис. 2. Дифрактограмма продукта синтеза из смеси, соответствующей кордиериту (3), продукта, полученного из золы (4) и стандартная дифрактограмма (5)

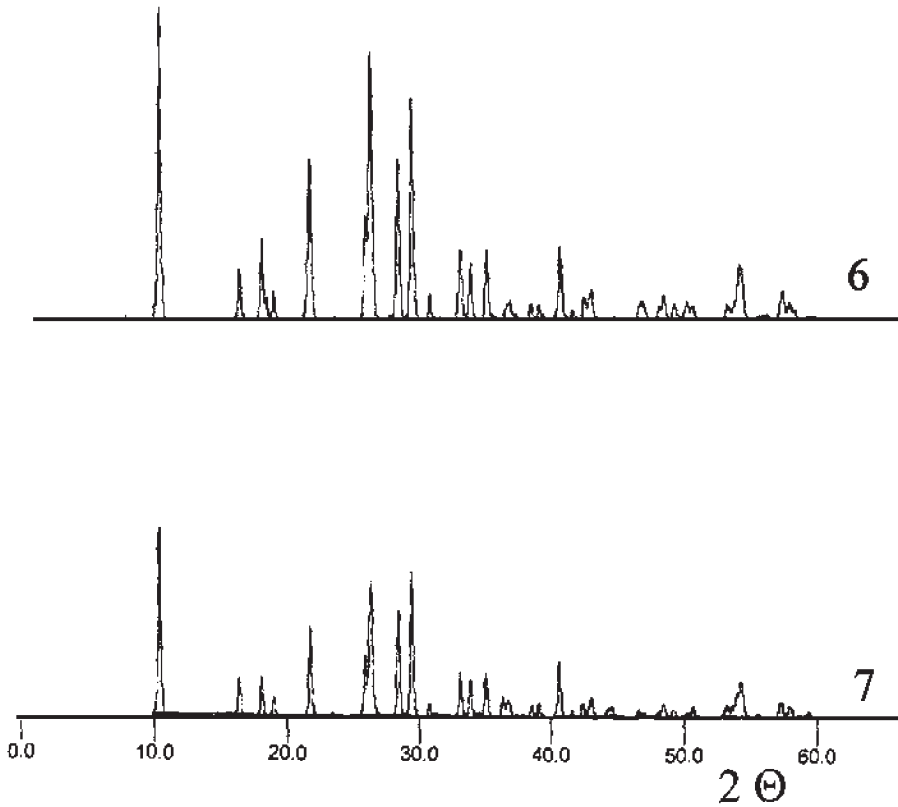


Рис. 3. Дифрактограмма продукта синтеза из смеси, соответствующей кордиерито-муллитовой смеси из природных компонентов (6), из золы (7)

В ряде работ показано, что муллито-кордиеритовые композиты, состоящие из химически совместимых компонентов, наследуют полезные свойства от кордиерита (низкий коэффициент термического расширения) и от муллита (высокие температура плавления и механическая прочность), обладают повышенной спекаемостью и трещиностойкостью [2]. В связи с проблемой утилизации отвалных зол и шлаков тепловых электростанций, содержащих оксиды кремния и алюминия в больших количествах, представляет интерес определить возможность их использования в качестве исходных материалов для получения указанных композитов. Поскольку, в последнее время интенсивно развивается шликерный способ изготовления алюмосиликатных изделий, позволяющий получать их крупногабаритными и сложной конфигурации [3], этот вопрос является весьма актуальным. Для его реализации готовятся высококонцентрированные водные суспензии на основе тонкоизмельченных смесей. По этой причине использование методов механической активации и механохимии на стадиях их приготовления органично вписывается в технологию полу-

чения алюмосиликатной керамики. В настоящей работе исследована возможность получения муллито-кордиеритовых композитов из золы ТЭЦ-4 (г. Омск).

Синтез из смесей на основе золы.

Химический состав золы ТЭЦ-4 следующий (моли, %):

Al_2O_3 – 14; 2SiO_2 – 44,56; Fe_2O_3 – 3,63; MgO – 1,04; С – 36,79.

Синтез кордиерита.

К золе были добавлены оксиды кремния, магния и гидроксид алюминия в следующих количествах (вес. %, граммы): зола – 73,82; гидроксид алюминия – 11,45; оксид кремния – 4,64; оксид магния – 10,94.

После активации в планетарной мельнице АГО-3 в течение 5 минут смеси отжигались при температуре 1260°C в течение двух часов.

Синтез кордиерито-муллитовой смеси.

Такую смесевую композицию удалось создать из этой же золы при добавлении к ней оксидов кремния, магния и гидроксида алюминия в следующих количествах (вес. %, граммы): зола – 46,97; гидроксид алюминия – 43,71 (оксида алюминия – 33,37); оксид кремния – 13,88; оксид магния – 6,96.

После операций, подобных предыдущим, была получена кордиерито-муллитовая смесь. Она приведена на рисунке 3 (поз. 7).

Температура плавления смеси определялась в печи ХА-2Б пирометром. Определение прочности на изгиб и сжатие проводились по стандартным методикам. Порошки прессовали в пластинки размером 4,1x1,5x0,5, отжигали при температуре 1420°C и подвергали разрушению.

Для сравнения были синтезированы композиты с соотношением кордиерит:муллит, равным 1:1, по реакции, в которой в качестве исходных были взяты каолин и тальк месторождений Кемеровской области, по-существу не содержащие примесных фаз и технический гидраргиллит. Условия активации и термообработки те же самые. Анализ дифрактограмм кордиерита, муллита и новой смесевой композиции показывает значительные преимущества последней. Эксперименты по определению температуры плавления муллито-кордиеритового композита показали, что он выдерживает температуры до 1700–1720°C. Данные по прочности показывают: на сжатие свыше 200 МПа, на изгиб 27 МПа. В результате проведенных исследований установлена возможность получения из природных ресурсов Кузбасса и отходов промышленности (вторичных минеральных ресурсов), с применением механохимического способа нового муллито-кордиеритового композита, пригодного для производства в перспективе широкого ассортимента огнеупорных и керамических изделий.

По результатам выполненных исследований нами издана монография [4].

Выводы

1. В результате теоретических и экспериментальных исследований синтезированы с помощью планетарных мельниц конструкции ИХТТМ СО РАН новые огнестойкие материалы с высокими прочностными и огнеупорными характеристиками исключительно из вторичных минеральных ресурсов.
2. Установлена возможность получения дешевого сырья, не только для огнеупорных материалов и бетонов, но и для значительного повышения прочности и огнестойкости строительных конструкций из монолитных бетонов, применяя их в качестве заполнителей.
3. Одновременно решается несколько проблем: экологическая, ресурсо- и энергосбережения, значительное снижение стоимости сырья для огнеупорных бетонов, повышение качества и долговечности.

Работа выполнялась совместно с Институтом химии твердого тела и механохимии СО РАН в соответствии с грантом Президента Российской Федерации для поддержки молодых ученых МК-2686.2007.8.

Литература

1. Луханин М. В. Теоретические основы создания новых огнестойких строительных материалов из вторичных минеральных ресурсов с использованием механохимии [Текст]: монография / М. В. Луханин, С. И. Павленко, Е. Г. Аввакумов, А. А. Гусев. — М.: АСВ, 2008. — С. 100–120.
2. Mussler B. N., Shafer M. V., Preparation and Properties of Mullite Cordierite Composites // Bulletin of American Ceramic Society. — 1984. — Vol 5. — P. 705–714.
3. Пивинский Ю. Е. Теоретические аспекты технологии керамики и огнеупоров [Текст]: Избранные труды. Том 1 / Ю. Е. Пивинский. — СПб.: Стройиздат, 2003. — 544 с.
4. Луханин М. В., Павленко С. И., Аввакумов Е. Г. Новые огнестойкие строительные материалы из вторичных минеральных ресурсов с использованием механохимии — М.: АСВ, 2008. — 336 с.

М. В. Луханин

Сибірський державний індустріальний університет,
вул. Кірова, 42, Новокузнецк, 654007, Росія

МЕХАНОХІМІЧНИЙ СИНТЕЗ НОВИХ ВОГНЕСТІЙКИХ КЕРАМІЧНИХ МАТЕРІАЛІВ З ВИКОРИСТАННЯМ ВТОРИННИХ МІНЕРАЛЬНИХ РЕСУРСІВ

Резюме

Встановлено можливість одержання з природних ресурсів Кузбасу та відходів промисловості, за допомогою механохімічного засобу подрібнення сумішей, нового муліто-кордієритового композиту, придатного для виробництва широкого асортименту вогнетривких та керамічних виробів.

Ключові слова: природні ресурси, муліт, кордієрит, кордієрито-мулітова суміш, механохімічний синтез.

M. V. Lukhanin

GOU VPO "SSUP",

Kirova St., 42, Novokuznetsk, Russia

THE MECHANOCHEMICAL SYNTHESIS OF NEW FIREPROOF CERAMIC MATERIALS WITH THE USE OF SECOND MINERAL RESOURCES

Summary

Possibility of receipt from the natural resources of Kuzbas and wastes of industry by means of mechanochemical method of grind of the mixtures, new mullite-kordierite kompozits, suitable for the production of wide line of fireproof and ceramic products is set in the work.

Key words: second mineral resources, mullite, kordierite, mullite-kordierite mixture, mechanochemical synthesis.

УДК 582.282.23.045

**Н. В. Шматкова¹, О. Ю. Зінченко², І. Й. Сейфулліна¹, Т. О. Філіпова²,
В. А. Лерер²**

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

²біологічний факультет, кафедра мікробіології і вірусології,
e-mail: farmikr@mail.ru, тел.(0482)68-79-64
Дворянська, 2, Одеса, 65082, Україна

ВПЛИВ ІЗОНІКОТИНОЇЛГІДРАЗОНІВ 2-ГІДРОКСИНАФТ-, 4-ДИМЕТИЛАМІНОБЕНЗАЛЬДЕГІДІВ ТА ЇХ КОМПЛЕКСІВ ЗІ Sn(IV) НА РІСТ УМОВНО-ПАТОГЕННИХ БАКТЕРІЙ

Досліджено вплив ізонікотиноїлгідрозонів 2-гідроксинафт-(H₂Inf, I), 4-диметиламінобензальдегідів HIdb(II) і відповідних комплексів стануму [SnCl₃(Inf-H)] (III), [H₂Inf-H]₂[SnCl₆] (IV), [SnCl₃(Idb-H)] (V) на ріст умовно-патогенних бактерій. Показано, що досліджені сполуки у концентраціях 25, 50 та 100 мкг/мл здатні значно пригнічувати накопичення біомаси тест-штамів *S. aureus*, *P. aeruginosa*, *B. subtilis* та *M. luteus*. У всіх сполук виявлено високу інгібувальну дію щодо культури *P. Vulgaris* та найменшу чутливість до *E. coli*. Найвищу активність щодо більшості мікроорганізмів виявили сполуки I та IV.

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

Раніше нами було виявлено, що комплекси германію(IV) та стануму (IV) з ізонікотилгідрозоном 2-гідроксибензальдегіду здатні пригнічувати ріст умовно-патогенних мікроорганізмів, причому найбільш високу антибактеріальну активність та найширший її спектр проявляє вихідний гідрозон, а дещо нижчу комплекс Sn(IV).[1]. Отримані дані підтвердили відоме з літератури, що комплекси гідрозонів, зокрема Sn(IV) [2], характеризуються антибактеріальними властивостями, на які суттєво впливає природа центрального атому та наявність і положення замісників в молекулі гідрозонів [3]. Останнім також притаманна різноманітна фізіологічна дія [4]. Необхідність подолання мікробної резистентності обумовила продовження сумісного (хіміків та мікробіологів) дослідження антимікробної активності нових комплексів Sn(IV) з гідрозонами. Була сформульована мета даної роботи — визначити вплив заміни альдегідного фрагменту в молекулі ізонікотиноїлгідрозону, комплексоутворювача стануму (IV) та будови відповідних комплексів на ріст умовно-патогенних бактерій.

Матеріали та методи дослідження

Ізонікотиноїлгідрозони отримано реакцією конденсації гідразиду ізонікотинової кислоти з 2-гідроксинафтальдегідом (I) та 4-диметиламінобензальдегідом (II) за загальною методикою [5]. Комплекси стануму(IV) складу

[SnCl₃(Inf·H)] (III), [H₂Inf·H]₂[SnCl₆] (IV), [SnCl₄(Idb·H)] (V) вперше синтезовано на кафедрі загальної хімії та полімерів Одеського національного університету імені І. І. Мечникова взаємодією SnCl₄ з гідразонами в неводних середовищах [6]. Отримані сполуки охарактеризовано сукупністю фізико-хімічних методів дослідження: ІЧ та ПМР спектроскопія, мас-спектрометрія, електропровідність, термогравіметрія, рентгено-структурний аналіз (комплекси III, IV) [6]. Схеми будови гідразонів і комплексів наведені на рис. 1.

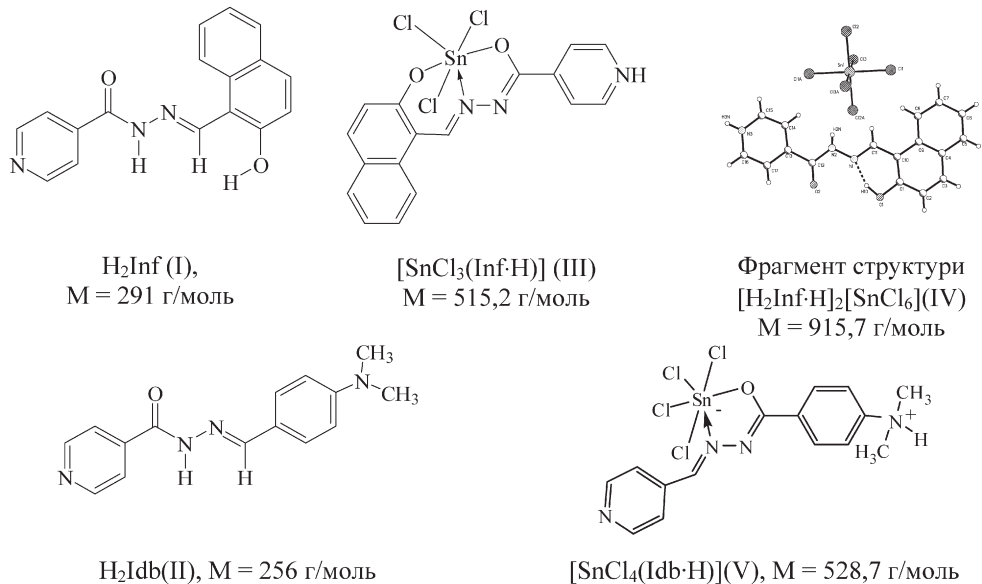


Рис. 1. Будова гідразонів та відповідних комплексів стануму(IV)

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

Для визначення антибактеріальної активності сполук I–V готували робочі розчини, які містили по 5,0 мг, 2,5 мг та 1,25 мг кожної речовини в 1 мл диметилсульфоксиду. У дослідні пробірки відбирали по 20 мкл робочих розчинів та доводили об'єм до 1 мл рідким середовищем Гісса з глюкозою без індикатора Андреде.

Таким чином, кінцева концентрація сполук у середовищі становила 25, 50 та 100 мкг/мл. Кількість паралелей для кожної концентрації дорівнювала 5. Пробірки з середовищем стерилізували в автоклаві при 0,5 атм [7]. Усі експерименти проводили у 3 повторах.

Культури тест-мікроорганізмів змивали стерильним фізіологічним розчином. Концентрацію отриманої суспензії визначали за калібрувальною кривою, вимірюючи оптичну густину за допомогою спектрофотометру «Spekol-10» (Німеччина). Суспензію клітин розводили фізіологічним розчином до концентрації $2 \cdot 10^4$ клітин/мл. З отриманого інокуляту відбирали по 50 мкл та вносили до кожної експериментальної пробірки, отримуючи кінцеву концентрацію $1 \cdot 10^3$ КУО/мл. Культури інкубували в термостаті при температурі 37 °С протягом 24 годин. Інтенсивність росту тест-штамів визначали за оптичною густиною культури, яку вимірювали на спектрофотометрі «Spekol-10» при довжині хвилі 540 нм. За контроль правили культури мікроорганізмів, паралельно вирощені в середовищі Гісса без додавання досліджуваних речовин.

Результати дослідження

Встановлено, що сполуки (I–V) по різному впливають на ріст умовно-патогенних бактерій в залежності від концентрації (25, 50, 100 мкг/мл) і культури тест-штамів бактерій. Вони здатні викликати як пригнічувальний, так і стимулюючий ефекти. В табл. 1 зведено результати проведеного дослідження.

Таблиця 1

Вплив (інгібувальний або стимулюючий*) сполук I–V (%) на ріст тест-штамів бактерій

Сполука	Концентрація, мкг/мл	Тест-штам					
		S. aureus	B. subtilis	M. luteus	E. coli	P. vulgaris	P. aeruginosa
H ₂ Inf (I)	25	29,3*	72,0*	29,8*	46,0*	23,3	35,8*
	50	73,3	3,7	97,0	2,7*	100	100
	100	100	91,4	84,8	72,3	100	91,9
H ₂ Idb(II)	25	21,6	67,3	55,4	0,7	100	6,9*
	50	17,5	55,8	49,3	6,1	100	6,3*
	100	5,6*	100	63,1	20,3	100	20,8
[SnCl ₃ (HInf·H)](III)	25	2,9	30,3	2,8	13,4*	100	20,6
	50	37,0	31,8	23,3	1,8	100	85,9
	100	81,6	61,6	87,8	41,3	100	100
[H ₂ Inf·H] ₂ [SnCl ₆](IV)	25	28,4	13,4*	10,9	4,5*	100	2,3
	50	18,1	20,6*	43,6	18,0*	100	84,7
	100	89,2	61,6	75,0	55,1	100	85,8
[SnCl ₄ (Idb·H)](V)	25	6,4*	81,7	97,8	13,6*	44,6*	31,4
	50	20,4	92,0	95,5	1,3	50,6	46,7
	100	34,2	100	71,6	12,5	100	54,6

Примітка: * — стимуляція росту.

Виявлено, що гідрозон H_2Inf (I) в максимальній з використаних концентрацій викликає 100% пригнічення росту культури *S. aureus*. (табл. 1, рис. 2). При цьому спостерігається така залежність: зі зменшенням концентрації H_2Inf інгібуючий ефект дещо знижується, а при 25 мкг/мл спостерігається стимуляція росту бактерій на 29,3%. Повністю інша залежність спостерігається при введенні $HIdb$ (II): при максимальній концентрації відбувається незначна стимуляція росту цієї культури, а при її зменшенні — інгібування. Слід відмітити, що сполука II по відношенню до всіх останніх культур при концентрації 100 мкг/мл є інгібітором, при цьому зменшення біомаси (%) відбувається у залежності: *B. subtilis* = *P.vulgaris* > *M. luteus* > *P. aeruginosa* ≈ *E. coli*. При додаванні до поживного середовища з *S. aureus* 100 мкг комплексів $[SnCl_3(Inf-H)]$ (III), $[H_2Inf-H]_2[SnCl_6]$ (IV) також спостерігається пригнічувальний вплив, однак у дещо меншому ступені у порівнянні з вихідним гідрозоном (II). Зі зменшенням концентрації інгібуючий вплив по різному змінюється в залежності від комплексу: у випадку (III) він зменшується при концентрації 25 мкг/мл, а у випадку (IV) він проходить через мінімум при 50 мкг/мл, а потім збільшується при 25 мкг/мл до рівня 28,4%. Інгібуюча активність комплексу $[SnCl_4(Idb-H)]$ (V) змінюється антибатно у порівнянні з активністю вихідного гідрозону(II): в максимальній концентрації він пригнічує ріст культури, а в мінімальній незначно стимулює (рис. 2).

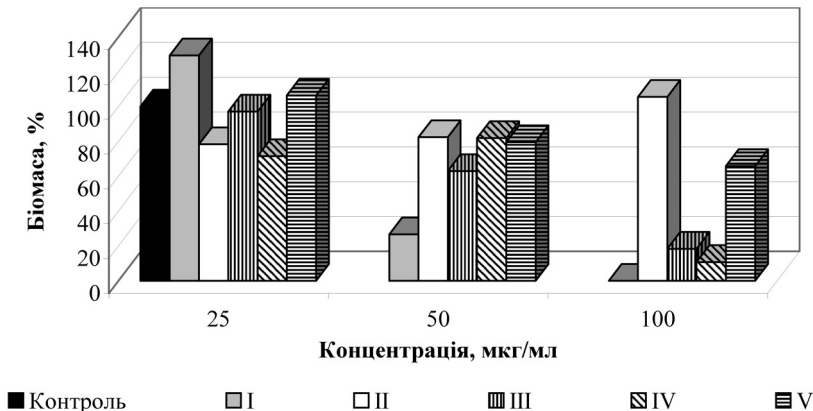


Рис. 2. Накопичення біомаси тест-штаму *S. aureus* за присутності сполук I–V

У випадку культури *B. subtilis* гідрозони H_2Inf (I), $HIdb$ (II) при максимальній концентрації проявляють високу активність (91,4 (I), 100 % (II)) (рис. 3). Однак, при зниженні їх вмісту в середовищі до 50 мкг/мл інгібуючий ефект зменшується до 3,7% і 55,8 % для I, II відповідно. При мінімальній концентрації (I) виявляє вже стимулюючий ефект (72 %), а (II) дещо збільшує інгібуючий до 67,3 %. При концентрації 100 мкг/мл комплекси III, IV однаково інгібують цю культуру (зменшення біомаси на 61,6 %), але, у порівнянні з вихідним гідрозоном (II), значно менше. Різниця між III та IV простежується при концентраціях 50 та 25 мкг/мл:

III викликає зменшення біомаси, а IV, навпаки, збільшення. Активність комплексу V при 100 мкг/мл, так само, як і вихідного гідразону, зберігається на рівні 100%, але, на відміну від нього, залишається високою при зниженні концентрації.

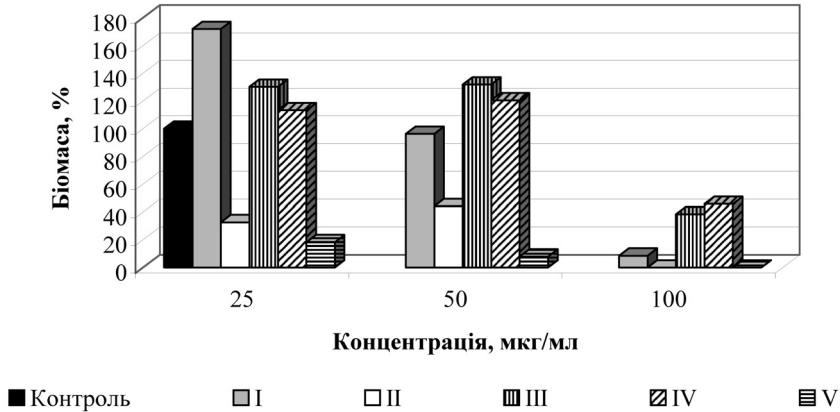


Рис. 3. Накопичення біомаси тест-штаму *B. subtilis* за присутності сполук I–V

На прикладі бактеріального середовища з *M. luteus* простежується різниця дії $H_2Inf(I)$ та $H_2Idb(II)$: у першого при концентраціях 100 та 50 мкг/мл спостерігається високий інгібуєчий ефект, а при 25 мкг/мл стимулюєчий, у той час, як у другого за всіх вказаних концентрацій спостерігається приблизно однакове інгібування на рівні 63–55 % (рис. 4). Комплекси III, IV, так само, як і H_2Inf , при концентрації 100 мкг/мл демонструють достатньо високу активність 87,8 % (III) та 75 % (IV), а при 25 мкг/мл різко втрачають її. Комплекс (V) спричиняє більш сильний, у порівнянні з відповідним гідразоном(II), пригнічувальний ефект, який навіть дещо збільшується при зменшенні концентрації (V): 71,6 % (100 мкг/мл), 95,5 % (50 мкг/мл) та 97,8 % (25 мкг/мл).

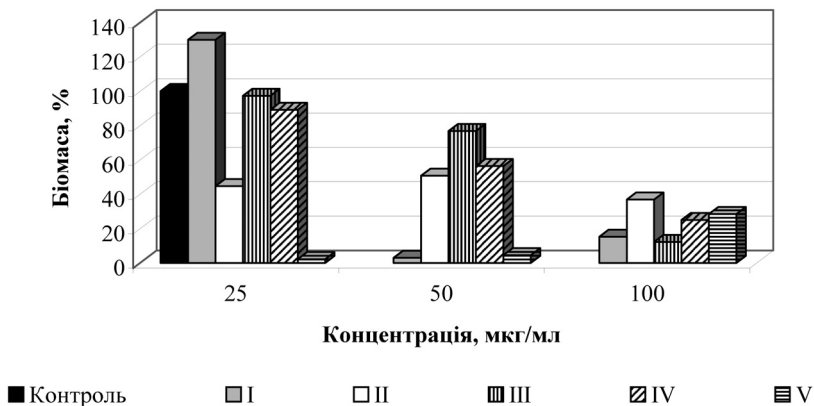


Рис. 4. Накопичення біомаси тест-штаму *M. luteus* за присутності сполук I–V

При порівнянні впливу $H_2Inf(I)$ і відповідних комплексів III, IV на ріст культури *E. coli* (рис. 5) було виявлено, що вони зі зменшенням концентрації однаково викликають інгібуючий ефект, який змінюється на стимулюючий, правда активність гідрозона дещо більша, ніж у комплексів. Гідрозон $H_2Idb(II)$ незалежно від концентрації не спричиняє помітного впливу на *E. coli*, а активність відповідного комплексу (V) навіть знижується.

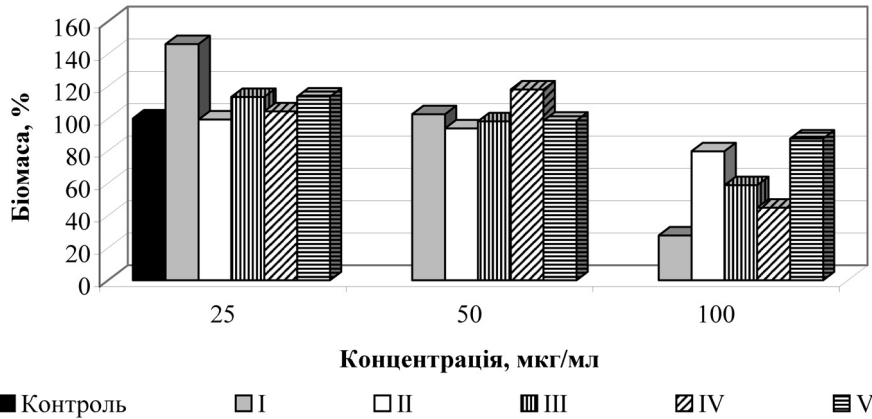


Рис. 5. Накопичення біомаси тест-штаму *E. coli* за присутності сполук I–V

Обидва гідрозони повністю інгібують ріст культури *P. vulgaris* у максимальній концентрації. Ефект зберігається на тому ж рівні у випадку H_2Inf при концентрації 50 мкг/мл, а для H_2Idb і при 25 мкг/мл (рис. 6). У цьому випадку активність комплексів III, IV виявилась вищою, ніж у вихідного гідрозону(I): 100 % -ве пригнічення росту незалежно від концентрації комплексів. Комплекс (V) спричиняє таку ж дію, але тільки у концентрації 100 мкг/мл.

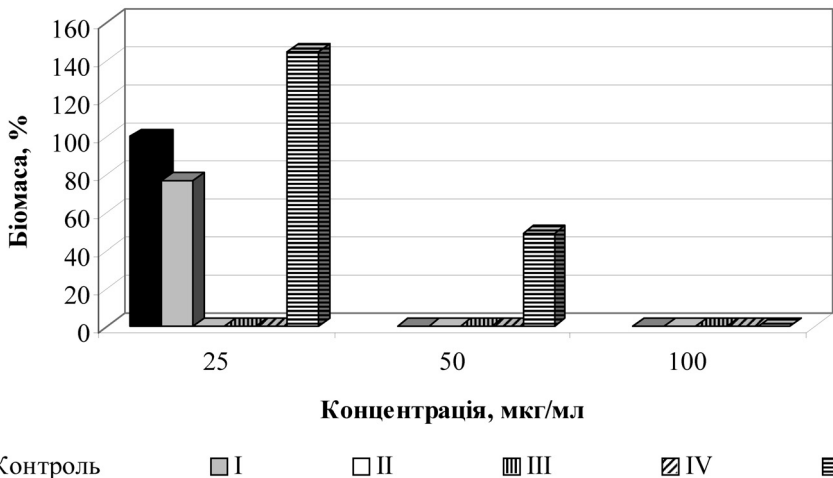


Рис. 6. Накопичення біомаси тест-штаму *P. vulgaris* за присутності сполук I–V

По відношенню до культури *P. aeruginosa* H₂Inf також виявляє високий інгібувальний ефект у концентрації 100 та 50 мкг/мл, однак, у мінімальній концентрації спричиняє стимулювальний (рис. 7). У порівнянні з H₂Inf комплекси III, IV ефективно інгібують ріст цієї культури як при 100 мкг/мл — 100 % (III), 85,8 % (IV), так і при 50 мкг/мл — 85,9 % (III), 84,3 (IV). На відміну від H₂Inf, гідразон HIdb практично не діє на цей мікроорганізм навіть у максимальній концентрації, а при зниженні спричиняє вже стимулювальний ефект. Для відповідного комплексу (V) останнє не притаманно, однак його інгібувальна активність не перевищує 54,6 % навіть при концентрації 100 мкг/мл.

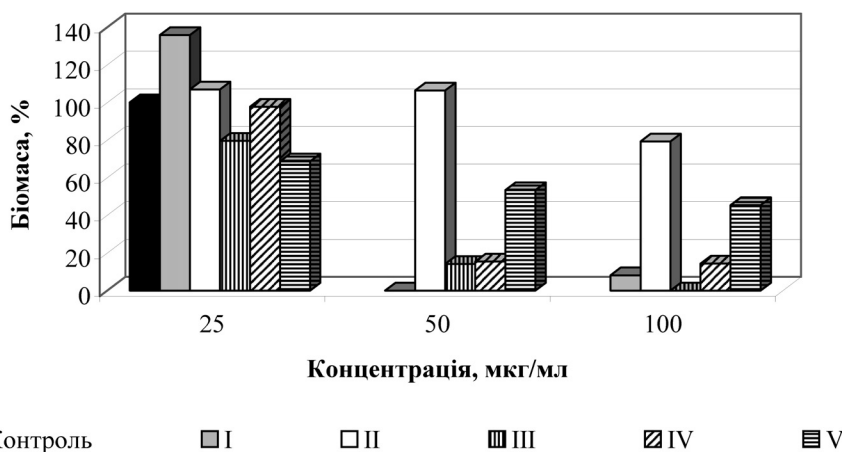


Рис. 7. Накопичення біомаси тест-штаму *P. aeruginosa* за присутності сполук I–V

Висновки

Порівнюючи активність досліджених сполук щодо окремих штамів (табл. 2), можна стверджувати, що найбільш високою активністю по відношенню до клітин стафілокока відрізнялися I, III та IV, які у максимальній концентрації викликали пригнічення росту *S. aureus* більше, ніж на 80 %. Культура *B. subtilis* найвищу чутливість виявила до I, II та V (пригнічення росту більше 90 %). Ріст *M. luteus* найефективніше пригнічували I, III та V, причому I та II у концентраціях 50 та 25 мкг/мл відповідно викликали більш потужний ефект, ніж сполука V у максимальній концентрації. Клітини *E. coli* в цілому виявилися найменш чутливими до досліджених сполук: так, найбільш значне інгібування, яке становило 72,3 %, спостерігалось лише у присутності сполуки I в максимальній концентрації. Цікаво, що ріст *P. vulgaris*, відомого своєю резистентністю до широкого кола антимікробних засобів, повністю пригнічували всі досліджені сполуки, причому II, III та IV у мінімальній концентрації. Сполуки I, III та IV ефективно пригнічували ріст *P. aeruginosa*, яка також характеризується високим рівнем антибіотикорезистентності.

Таблиця 2

Концентрація досліджуваних сполук (мкг/мл), що викликає максимальне інгібування росту (%) тест-штамів

Сполука Штам	H ₂ Inf(I)	H ₂ Idb(II)	[SnCl ₃ (HInfH)](III)	[H ₂ Inf H] ₂ [SnCl ₆](IV)	[SnCl ₄ (Idb·H)](V)
	Концентрація (мкг/мл) / максимальне інгібування росту (%) штамів бактерій				
S. aureus	100 / 100	25 / 21,6	100 / 81,6	100 / 89,2	100 / 34,2
B. subtilis	100 / 91,4	100 / 100	100 / 61,6	100 / 61,6	100 / 100
M. luteus	50 / 97,0	100 / 63,1	100 / 87,8	100 / 75,0	25 / 97,8
E. coli	100 / 72,3	100 / 20,3	100 / 41,3	100 / 55,1	100 / 12,5
P. vulgaris	50 / 100	25 / 100	25 / 100	25 / 100	100 / 100
P. aeruginosa	50 / 100	100 / 20,8	100 / 100	100 / 85,8	100 / 54,6

Аналіз антимікробного спектру кожної сполуки показав, що найбільш активними щодо усіх тест-штамів були I та IV. При цьому, інгібувальний ефект першої був вищим. Таким чином, було доведено, що специфіку впливу на ріст умовно-патогенних бактерій визначають особливості складу і будови I–V та ступінь їх комплементарності до кожного з розглянутих текст-штамів.

ЛІТЕРАТУРА

1. Шматкова Н. В., Зінченко О. Ю., Сейфулліна І. Й., Філіпова Т. О., Подуст В. С. Вплив ізонікотиноілгідразона 2-гідроксибензальдегіду та його комплексів на ріст умовно-патогенних бактерій // Вісник ОНУ. 2009. — Т. 14, № 4 — С. 67–73.
2. Malhotra Rajesh, Kumar Sudhir, Dhindsa Kuldip Singh. Synthesis, characterization and antimicrobial activity of organotin and organosilicon complexes of substituted hydrazones // Indian J. Chem. — 1997. — Vol. 4A. — P. 321–323.
3. Зеленин К. Н. Физиологически активные комплексы гидразонов // СОЖ. — 1996. — № 12. — С. 41–46.
4. Зеленин К. Н., Хорсеева Л. А., Алексеев В. В. Физиологически активные комплексы гидразонов // Хим.-фарм. журн. — 1992. — Т. 26, № 5. — С. 30–36.
5. Вейганд-Хильгетаг. Методы эксперимента в органической химии: Пер. с нем. — М.: Химия, 1968. — 944 с.
6. Сейфулліна І. И., Шматкова Н. В. Новый этап в развитии координационной химии арил-(пиридиноил)гидразонов замещенных бенз-(1-нафт)альдегидов // Вісник ОНУ. — 2007. — Т. 13, № 2. — С. 5–26.
7. Справочник по микробиологическим и вирусологическим методам исследования / Под ред. М. О. Биргера. — М.: Медицина, 1972. — С. 175–177.

Н. В. Шматкова¹, О. Ю. Зинченко², І. Й. Сейфулліна¹, Т. О. Филиппова²,
В. А. Лерер²

Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова

¹ химический факультет, кафедра общей химии и полимеров,

² биологический факультет, кафедра микробиологии и вирусологии,
Дворянская, 2, Одесса 65082, Украина

ВЛИЯНИЕ ИЗОНИКОТИНОИЛГИДРАЗОНОВ 2-ГИДРОКСИНАФТ-, 4-ДИМЕТИЛАМИНОБЕНЗАЛЬДЕГИДОВ И ИХ КОМПЛЕКСОВ С SN (IV) НА РОСТ УСЛОВНО-ПАТОГЕННЫХ БАКТЕРИЙ

Резюме

Исследовано влияние изоникотиноилгидразонов 2-гидроксинафт-(H₂Inf, I), 4-диметиламинобензальдегидов (HIdb(II)) и соответствующих комплексов олова [SnCl₃(Inf·H)] (III), [H₂Inf H]₂[SnCl₆] (IV), [SnCl₃(Idb·H)] (V) на рост условно-патогенных бактерий. Показано, что соединения I–V при концентрациях 25, 50 и 100 мкг/мл способны значительно угнетать накопление биомассы тест-штаммов *S. aureus*, *P. aeruginosa*, *B. subtilis* та *M. luteus*. Все соединения обладают высоким ингибирующим действием на культуру *P. Vulgaris* и наименее чувствительны к *E. coli*. Наибольшую активность к большинству микроорганизмам проявили соединения I, IV.

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

N. V. Shmatkova¹, O.Yu. Zinchenko², I. I. Seifullina¹, T. O. Philippova²,
V. A. Lerer²

Odesa National Mechnykov University

¹ Chemical Department, general chemistry and polymers chair,

² Biological Department, microbiology and virology chair
Dvoryanskaya St., 2, Odessa, 65082

THE INFLUENCE OF IZONICOTINOILHYDRAZONE 2- HYDROXYNAPHT-, 4-DIMETHILAMINO BENZALDEHYDES AND ITS SN(IV) COMPLEXES ON OPPORTUNISTIC BACTERIA GROWTH

Summary

The influence of izonicotinoilhydrazone 2-hydroxynapht-(H₂Inf, I), 4-dimethylaminobenzaldehydes (HIdb(II)) and its complexes with tin(IV) [SnCl₃(Inf·H)] (III), [H₂Inf H]₂[SnCl₆] (IV), [SnCl₃(Idb·H)] (V) on the opportunistic bacteria growth has been investigated. It has been shown that studied compounds are able to suppress the biomass increase of *S. aureus*, *P. aeruginosa*, *B. subtilis*, *M. luteus* and *P. vulgaris* test-strains at concentrations 25, 50 and 100 µg per ml. All compounds have demonstrated the highest activity towards *P. vulgaris*. The most wide spectrum of antimicrobial activity have demonstrated compounds I, IV.

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

ДАТИ. ПОДІЇ. ФАКТИ

С 28 сентября по 2 октября 2009 г. в г. Одессе (Украина) состоялась I Международная научно-практическая конференция и научно-техническая выставка-форум «Современные энерго- и ресурсосберегающие технологии. Проблемы и перспективы».

Мероприятие прошло

- при поддержке Министерства образования и науки Украины, Министерства промышленной политики Украины
- при участии Национального агентства Украины по вопросам обеспечения эффективного использования энергетических ресурсов, Межотраслевого Координационного Совета «Техногенные ресурсы» МПП Украины, АО «Центр наук о Земле, металлургии и обогащения» Республики Казахстан, НПП «Биоэксор».

Организацию по проведению конференции, приему около 100 участников из Украины, стран СНГ и Польши взял на себя **Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова** и недавно созданный на его базе **Биотехнологический научно-учебный центр**.

Конференция и проводимая в ее рамках **выставка-форум** носили **научно-практический характер**. **Цель** — обмен опытом, научными и практическими достижениями, определение основных тенденций, перспектив развития и координация усилий ученых и представителей предприятий по утилизации промышленных отходов и оздоровлению окружающей среды, укрепление контактов между заинтересованными сторонами, привлечение к проблеме внимания инвесторов, промышленников, предпринимателей, общественности, властей, СМИ.

Специализированные секции конференции:

1. Промышленные отходы как вторичное сырье.
2. Промышленные биогеотехнологии.
3. Альтернативные, возобновляемые и вторичные энергоресурсы.
4. Рациональное использование природных ресурсов.

В процессе насыщенной конструктивной работы участники нашли новых партнеров по учебно-научному сотрудничеству, по обмену практическими внедренными в производство результатами, а делегация ученых из АО «Центр наук о Земле, металлургии и обогащения» Республики Казахстан была уполномочена своим руководством заключить с Одесским национальным университетом имени И. И. Мечникова соглашение о долгосрочном научно-техническом сотрудничестве.

В процессе работы конференции было заслушано более 40 устных докладов, представлено около 30 стендовых докладов. Сборник тезисов включил около 200 работ ученых из 9 стран ближнего и дальнего зарубежья. Наиболее интересные работы теоретического и научно-практического характера опубликованы в журнале «Энерготехнологии и ресурсосбережение» — 2009. — № 6. и в настоящем выпуске журнала «Вестник Одесского национального университета. Химия».

ІНФОРМАЦІЯ ДЛЯ АВТОРІВ

1. ПРОФІЛЬ ЖУРНАЛУ

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

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

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

1.3. Мови видання – українська, російська, англійська.

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

1. Текст статті з анотацією – 2 примірники (рисунок та підписи до них, таблиці розміщувати по тексту після першого посилання на них).

2. Рекомендація кафедри або наукової установи до друку.

3. Експертний висновок.

4. Відомості про авторів.

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

2. ПІДГОТОВКА СТАТТІ – ОBOB’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 ОBOB’ЯЗКОВИХ СКЛАДОВИХ СТАТТІ

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

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

1. УДК – зліва.

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

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

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

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

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

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

8. Далі йде текст статті і список літератури.

9. Резюме включає назву статті, прізвища та ініціали авторів, назву наукової установи, слово “Резюме” або «Summary», текст резюме та ключові слова.

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

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

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

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

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

4.4. Цифровий матеріал, по можливості, слід зводити у таблиці і не дублювати у тексті. Таблиці повинні бути компактними, мати порядковий номер; 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 підрисуночних підписів.

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



Рис. Підпис рисунку

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

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

5. ЛІТЕРАТУРА

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

Приклади бібліографічних описань

Книги, монографії

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

Статті із журналів (з назвою статті)

1. *Сейфуллина И. И., Скороход Л. С. Андреев А. Д.* Исследование комплексообразования ионов Cu(II) с 1-нафтиламин-8-сульфоуксусной кислотой 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 platinumized titanium dioxide* / E. A. Malinka, G. L. Kamalov, S. V. Vodzinskii, V. I. Melnik, Z. I. Zhilina // J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry. — 1995. — Vol. 90. — P. 153–158.

Збірки

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

Авторські свідоцтва СНД, патенти зарубіжних країн

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

Автореферати дисертацій

1. *Скороход Л. С.* Комплексообразование кобальта (II), никеля (II), меди (II) с производными нафталинсульфоуксусной кислоты: 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 08.07.2009 р., № 1-05/3 науковий журнал “Вісник Одеського національного університету. Хімія” входить до переліку наукових фахових видань України, в яких можуть публікуватися основні результати дисертаційних робіт на здобуття наукових ступенів доктора та кандидата наук.

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

Наукове видання

Odesa National University Herald

•

Вестник Одесского национального университета

ВІСНИК
ОДЕСЬКОГО
НАЦІОНАЛЬНОГО
УНІВЕРСИТЕТУ

•

Том 14 • Випуск 11—12 • 2009

Хімія

Науковий журнал

Українською, російською та англійською мовами

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

Підписано до друку 29.12.2009. Формат 70x108/16. Папір офсетний.
Гарнітура «Шкільна». Друк офсетний. Ум. друк. арк. 14,7.
Тираж 100 прим. Вид. № 182. Зам. № 671.

Видавництво і друкарня «Астропринт»
65091, м. Одеса, вул. Разумовська, 21
Тел.: (0482) 37-07-95, 37-24-26, 33-07-17, 37-14-25
www.astroprint.odessa.ua; www.fotoalbom-odessa.com

Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 1373 від 28.05.2003 р.