

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ, МОЛОДІ ТА СПОРТУ УКРАЇНИ
Одеський національний університет імені І. І. Мечникова

Odesa National University Herald

•

**Вестник Одесского
национального университета**

ВІСНИК ОДЕСЬКОГО НАЦІОНАЛЬНОГО УНІВЕРСИТЕТУ

Хімія

Науковий журнал
Виходить 4 рази на рік
Серія заснована у липні 2000 р.

Том 17, випуск 2 (42)

2012

Засновник та видавець:

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова

Редакційна колегія журналу:

І.М. Коваль (*головний редактор*), О.В. Запорожченко (*заступник головного редактора*), В.О. Іваниця (*заступник головного редактора*), Є.Л. Стрельцов (*заступник головного редактора*), С.М. Андрієвський, Ю.Ф. Ваксман, В.В. Глебов, Л.М. Голубенко, Л.М. Дунаєва, В.В. Заморов, В.Є. Круглов, В.Г. Кушнір, В.В. Менчук, О.В. Сминтина, В.І. Труба, О.В. Тюрін, Є.А. Черкез, Є.М. Черноіваненко

Редакційна колегія серії:

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, акад. 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; Р. Є. Хома, канд. хім. наук (*відповідальний секретар*)

Мова видання: українська, російська, англійська

**Свідectво про державну реєстрацію друкованого засобу масової інформації:
серія КВ № 11461-334Р від 07.07.2006**

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

ЗМІСТ

О. Е. Марцинко, І. Й. Сейфулліна, О. Г. Песарогло, О. П. Пожарицький СИНТЕЗ ТА ХАРАКТЕРИСТИКА 2-ГІДРОКСИПРОПІЛЕН-1,3- ДІАМІНОТЕТРААЦЕТАТОГЕРМАНАТІВ ДЕЯКИХ s-МЕТАЛІВ	5
Т. Л. Ракитська, А. С. Труба, Т. О. Кіосе, Л. В. Березіна, А. С. Давтян ПРОТОЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПРИРОДНИХ ТА МОДИФІКОВНИХ СОРБЕНТІВ.....	12
І. С. Волошановський, О. В. Шевченко, К. В. Буренкова ОСОБЛИВОСТІ РАДИКАЛЬНОЇ ПОЛІМЕРИЗАЦІЇ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТУ, ЯКУ ІНІЦІЮВАЛИ 5-МЕТИЛ-5-ГЕКСЕН-2,4-ДІОНАТОМ КОБАЛЬТУ (II)	18
Г. М. Масановець, І. Й. Сейфулліна СИНТЕЗ ТА ФІЗИКО-ХІМІЧНА ХАРАКТЕРИСТИКА БІАДЕРНИХ КОМПЛЕКСІВ ЦИНКУ(II) З 1,4-ПІПЕРАЗИН-БІС-КАРБОТІОСУЛЬФЕНДІЕТИЛАМІДОМ	26
К. О. Кліменко, Л. М. Огніченко, В. Є. Кузьмін, А. Г. Артеменко, Л. Г. Горб QSPR АНАЛІЗ ТЕМПЕРАТУРНОЇ ЗАЛЕЖНОСТІ РОЗЧИННОСТІ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК У ВОДІ	32
О. М. Нікіпелова, А. В. Мокісін, Л. Б. Солодова, Ж. М. Боровська, О. А. Ціома, Х. О. Коєва, М. В. Шевченко ХАРАКТЕРИСТИКА ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПЕЛОЇДІВ ПРИЧОРНОМОРСЬКИХ ЛИМАНІВ	42
Р. Є. Хома СКЛАД І ВІДНОСНА СТІЙКІСТЬ ПРОДУКТІВ КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ В СИСТЕМАХ "ОКСИД СІРКИ (IV) – АМІД – ВОДА"	49
О. В. Севаст'янов КІНЕТИЧНІ ОСОБЛИВОСТІ ГІДРОЛІЗУ НОВИХ ЕСТЕРІВ 3-ГІДРОКСИ- 1,4-БЕНЗДІАЗЕПІН-2-ОНУ ЗА ДОПОМОГОЮ МІКРОСОМАЛЬНОЇ ФРАКЦІЇ ПЕЧІНКИ СВИНІ.....	58
О. М. Чеботарьов, О. М. Гузенко КІНЕТИКА ТА ТЕРМОДИНАМІКА СОРБЦІЇ КОМПЛЕКСІВ ХРОМУ З 1,5-ДИФЕНІЛКАРБАЗИДОМ І КАРМОАЗИНОМ ІОНІТАМИ КУ-2-8 ТА АВ-17-8	65
ІНФОРМАЦІЯ ДЛЯ АВТОРІВ	74

СОДЕРЖАНИЕ

Е. Э. Марцинко, И. И. Сейфуллина, А. Г. Песарогло, А. Ф. Пожарицкий СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИСТИКА 2-ГИДРОКСИПРОПИЛЕН-1,3- ДИАМИНОТЕТРААЦЕТАТОГЕРМАНАТОВ НЕКОТОРЫХ s-МЕТАЛЛОВ	5
Т. Л. Ракитская, А. С. Труба, Т. А. Киосе, Л. В. Березина, А. С. Давтян ПРОТОЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРИРОДНЫХ И МОДИФИЦИРОВАННЫХ СОРБЕНТОВ	12
И. С. Волошановский, О. В. Шевченко, Е. В. Буренкова ОСОБЕННОСТИ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА, ИНИЦИИРОВАННОЙ 5-МЕТИЛ-5-ГЕКСЕН-2,4-ДИОНАТОМ КОБАЛЬТА (II)	18
Г. Н. Масановец, И. И. Сейфуллина СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА БИАДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЦИНКА(II) С 1,4-ПИПЕРАЗИН-БИС- КАРБОТИОСУЛЬФЕНДИЭТИЛАМИДОМ	26
К. А. Клименко, Л. Н. Огниченко, В. Е. Кузьмин, А. Г. Артеменко, Л. Г. Горб QSPR АНАЛИЗ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ РАСТВОРИМОСТИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ВОДЕ.....	32
Е. М. Никипелова, А. В. Мокиенко, Л. Б. Солодова, Ж. Н. Боровская, Е. А. Циома, К. А. Коева, М. В. Шевченко ХАРАКТЕРИСТИКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПЕЛОИДОВ ПРИЧЕРНОМОРСКИХ ЛИМАНОВ	42
Р. Е. Хома СОСТАВ И ОТНОСИТЕЛЬНАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ПРОДУКТОВ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМАХ «ОКСИД СЕРЫ (IV) – АМИД – ВОДА»	49
О. В. Севастьянов КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ГИДРОЛИЗА НОВЫХ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ 3-ГИДРОКСИ-1,4-БЕНЗДИАЗЕПИН-2-ОНА С ПОМОЩЬЮ МИКРОСОМАЛЬНОЙ ФРАКЦИИ ПЕЧЕНИ СВИНЬИ.....	58
А. Н. Чеботарёв, Е. М. Гузенко КИНЕТИКА И ТЕРМОДИНАМИКА СОРБЦИИ КОМПЛЕКСОВ ХРОМА С 1,5-ДИФЕНИЛКАРБАЗИДОМ И КАРМОАЗИНОМ ИОНИТАМИ КУ-2-8 И АВ-17-8.....	65
ИНФОРМАЦИЯ ДЛЯ АВТОРОВ	74

УДК 541.49:546.289 :547.46

Е. Э. Марцинко¹, И. И. Сейфуллина¹, А. Г. Песарогло², А. Ф. Пожарицкий²¹ Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова,
кафедра общей химии и полимеров, ул. Дворянская 2, Одесса, 65082, Украина² Одесский государственный аграрный университет, кафедра ботаники,
экологии и химии, ул. Канатная, 99, Одесса, 65039**СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИСТИКА 2-ГИДРОКСИПРОПИЛЕН-
1,3-ДИАМИНОТЕТРААЦЕТАТОГЕРМАНАТОВ НЕКОТОРЫХ
s-МЕТАЛЛОВ**

Впервые получены и охарактеризованы методами элементного и рентгенофазового анализов, термогравиметрии, ИК-спектроскопии разнометалльные комплексы германия (IV) и s-металлов (Mg, Ca, Sr, Ba) с 2-гидроксипропилен-1,3-диамино-N,N,N',N'-тетрауксусной кислотой (H_5Hpdta). По результатам исследования совокупностью физических и химических методов установлено, что полученные 2-гидроксипропилен-1,3-диаминотетраацетатогерманаты представляют собой комплексы катион-анионного типа: $M[Ge(Hpdta)(OH)(H_2O)] \cdot nH_2O$, где $M = Mg, n=9$ (I); $Ca, n=7$ (II); $Sr, n=7$ (III); $Ba, n=8$ (IV). Предложена схема строения соединений I-IV.

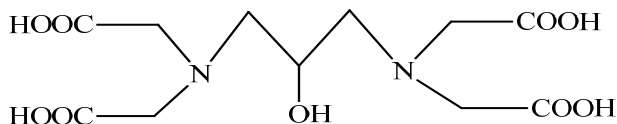
Ключевые слова: германий, 2-гидроксипропилен-1,3-диаминотетрауксусная кислота, комплексообразование, комплексонаты, хелатообразование.

Типичный представитель диаминокарбоновых комплексонов 2-гидроксипропилен-1,3-диаминотетрауксусная кислота – один из наиболее перспективных универсальных хелантов вследствие удачного сочетания в молекуле донорных центров и их взаимного расположения. Координационные соединения металлов с H_5Hpdta находят применение в различных областях техники, химии, медицины [1]. Ранее нами при взаимодействии данного комплексона с диоксидом германия получена комплексная кислота $H_2[Ge(Hpdta)(OH)(H_2O)] \cdot H_2O$, а на ее основе соединения с неорганическими катионами $Kat_3[Ge(Hpdta)(OH)_2] \cdot 2H_2O$ ($Kat = Na, K, NH_4$) [2], гетероядерные комплексы с f-элементами $[Ge(OH)(\mu-Hpdta)(\mu-OH) Nd(OH)(H_2O)_3] \cdot H_2O$ [3], $[Ge(OH)(\mu-Hpdta)(\mu-OH)Ln(H_2O)_3] \cdot 2H_2O$ ($Ln = Tb, Yb$) [4], медью $[(H_2O)(OH)Ge(\mu-Hpdta)Cu(H_2O)] \cdot 2H_2O$ [5], лантаном $[(OH) Ge(\mu-Hpdta)(\mu-OH) La(H_2O)_4] \cdot H_2O$ [6].

Настоящая работа является продолжением данных исследований, её цель – синтезировать 2-гидроксипропилен-1,3-диаминотетраацетатогерманаты магния, кальция, стронция и бария; установить их состав, определить строение и некоторые физико-химические свойства.

Материалы и методы исследования

В качестве исходных веществ для синтеза комплексов использовали диоксид GeO_2 «ос. ч», карбонаты магния $MgCO_3$, кальция $CaCO_3$, стронция $SrCO_3$, бария $BaCO_3$ и 2-гидроксипропилен-1,3-диамино-N,N,N',N'-тетрауксусная кислота (H_5Hpdta):



$C_{11}H_{18}O_9N_2$ – белый кристаллический порошок, плохо растворимый в воде, не растворимый в спирте, ацетоне, диэтиловом эфире и бензоле.

Синтез комплексонов проводили в несколько этапов. На первом этапе была получена комплексная 2-гидроксипропилен-1,3-диаминотетраацетатогерманатная кислота: к смеси навесок 0.314 г (0,003 моль) диоксида германия и 0.966 г (0,003 моль) H_5Npdta добавляли 300 мл воды, упаривали на водяной бане при 80-90°C до 60 мл в течение 1,5 ч.

На втором этапе к 20 мл насыщенного раствора (температура 20°C) комплексной кислоты добавляли эквимольное количество $MgCO_3$ (комплекс I), $CaCO_3$ (комплекс II), $SrCO_3$ (комплекс III), $BaCO_3$ (комплекс IV). Через 1-3 суток из растворов выпадали осадки соединений I-IV белого цвета. Осадки отделяли на фильтре Шотта, промывали холодной водой и сушили при комнатной температуре до постоянной массы.

Элементный анализ осадков выполнен на полуавтоматическом C,N,H-анализаторе. Содержание германия и других металлов в комплексах определено методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой на приборе Optima 2000 DV фирмы Perkin Elmer. Рентгенофазовый анализ проведен с помощью на дифрактометра ДРОН-0,5 на медном антикатоде с никелевым фильтром. Термогравиметрические кривые были записаны на дериватографе Q-1500Д в атмосфере воздуха. Нагревание образцов (масса ~ 150 мг) велось со скоростью 5 град/мин в интервале температур 20-500°C. ИК-спектры поглощения (400-4000 cm^{-1}) образцов разнометалльных комплексов записаны на спектрофотометре Frontier фирмы Perkin Elmer.

Результаты и их обсуждение

На основании анализа продуктов синтеза соединений I-IV установлено, что во всех случаях образуются соединения состава $Ge : M : N = 1 : 1 : 2$ ($M = Mg, Ca, Sr, Ba$) (табл. 1).

Таблица 1

Состав синтезированных комплексов I-IV

№	Найдено, %					Брутто-формула комплексов	Вычислено, %				
	Ge	M	C	N	H		Ge	M	C	N	H
I	11.80	3.90	21.56	4.51	5.49	$C_{11}H_{34}O_{20}N_2GeMg$	11.88	3.93	21.62	4.59	5.57
II	12.18	6.72	22.31	4.70	5.00	$C_{11}H_{30}O_{18}N_2GeCa$	12.29	6.77	22.35	4.74	5.09
III	11.31	13.67	20.59	4.36	4.64	$C_{11}H_{30}O_{18}N_2GeSr$	11.37	13.78	20.67	4.38	4.70
IV	10.20	19.38	18.66	3.90	4.48	$C_{11}H_{32}O_{19}N_2GeBa$	10.29	19.42	18.71	3.97	4.54

По результатам рентгенофазового анализа все полученные комплексы в отличие от исходных кристаллических веществ являются рентгеноаморфными, что указывает на их чистоту и индивидуальность.

Термическое разложение комплексов I-IV имеет сходный характер: начинается с ряда эндотермических эффектов в интервале температур $\sim 70-280$ °C (табл. 2).

Таблица 2
Результаты исследования термической устойчивости комплексов I-IV

№ к-са	Характер и температурные интервалы протекающих процессов						
	- n H ₂ O			Деструкция, горение		Остаток	
	t_{\max}^* (ДТА), °C	Δm ТГ, %	Δm Р**, %	t_{\max} (ДТА), °C	Δm ТГ, %	m ТГ, %	m Р, %
I	70-120 (100↓)	8.84 n=3	8.75	350-450 (390↑)			
	120-290 (230↓)	17.69 n=6	17.60	620-750 (650↑)	43.50	23.60	23.68 GeO ₂ + MgO
	290-310 (300↓)	2.94 n=1	3.10	770-850 (820↑)			
II	70-110 (100↓)	3.05 n=1	3.00	350-430 (390↑)			
	110-280 (150↓)	18.29 n=6	18.30	630-750 (680↑)	39.00	27.00	27.19 GeO ₂ + CaO
	280-320 (300↓)	3.05 n=1	3.00	750-820 (770↑)			
III	60-110 (100↓)	2.81 n=1	2.80	360-440 (410↑)			
	110-260 (140↓)	16.91 n=6	16.90	680-750 (720↑)	34.00	33.00	32.66 GeO ₂ + SrO
	260-320 (280↓)	2.81 n=1	2.80	780-820 (800↑)			
IV	70-120 (100↓)	5.10 n=2	5.10	320-420 (380↑)			
	120-280 (140↓)	15.31 n=6	15.30	440-560 (470↑)	29.00	36.50	36.51 GeO ₂ + BaO
	280-320 (300↓)	2.55 n=1	2.50	640-740 (710↑)			

*↓↑ – эндо - (экзо) термический эффект.

**Р – рассчитанное значение.

В интервале 70-120°C наблюдается убыль в массе соответствующая удалению определенного числа молекул кристаллизационной воды. Далее при 120-220°C удаляется еще 6 молекул воды, которые более прочно связаны в комплексах. Достаточно широкий интервал данного процесса вплоть до высокой температуры может объясняться как особым способом упаковки молекул кристаллизационной воды за счет образования сильных внутри- и межмолекулярных водородных связей, так и тем, что часть из этих молекул воды может быть координирована, что отмечалось и ранее для комплексов металлов [7-10].

Затем в интервале $\sim 220-280$ °C удаляется еще одна молекула воды, которая, судя по температуре удаления, является координированной к германию,

что отмечалась ранее для комплексной 2-гидроксипропилен-1,3-диаминотетраацетатогерманатной кислоты [2].

В результате анализа ИК-спектров I-IV выявлен их однотипный характер (для примера на рис. 1 показан спектр комплекса IV). Так, а ИК-спектрах всех комплексов по сравнению со спектром исходной кислоты H_5Hpdta претерпевают изменения полосы поглощения карбоксильных групп: исчезают частоты валентных колебаний $C=O$ свободной карбоксильной группы 1700 см^{-1} и деформационных $C-OH$, при этом появляются полосы, характерные для карбоксилатных ионов $\nu_{as}(C-O)$ ($1685-1679$ и $1615-1600\text{ см}^{-1}$) и $\nu_s(C-O)$ ($1405-1390$ и $1365-1350\text{ см}^{-1}$) [12] и $\nu(C-O)$ алкоголятного типа 1050 см^{-1} [11]. Наличие полосы валентных колебаний связи $Ge-O \sim 670\text{ см}^{-1}$ [2-6] подтверждает связывание депротонированной гидроксильной и карбоксилатных групп лиганда с германием. В ИК-спектрах I-IV была обнаружена еще одна полоса 880 см^{-1} , отнесенная к деформационным колебаниям группы $Ge-O-H$ [7], свидетельствующая о том, что германий входит в состав комплекса в гидролизованной форме.

Сравнением ИК-спектров лиганда и I-IV также установлено, что в спектрах комплексов наблюдается расщепление полосы $\nu(CH)$ (3000 и 2970 см^{-1}), в то время как бетаиновому строению H_5Hpdta соответствует полоса $\nu(C-H) = 3000\text{ см}^{-1}$. Это свидетельствует о наличии в молекулах I-IV координированного и свободного атомов азота. Образование координационной связи $N \rightarrow Ge$ подтверждается и появлением в ИК-спектре комплексов полосы $\nu(Ge-N) \sim 640\text{ см}^{-1}$.

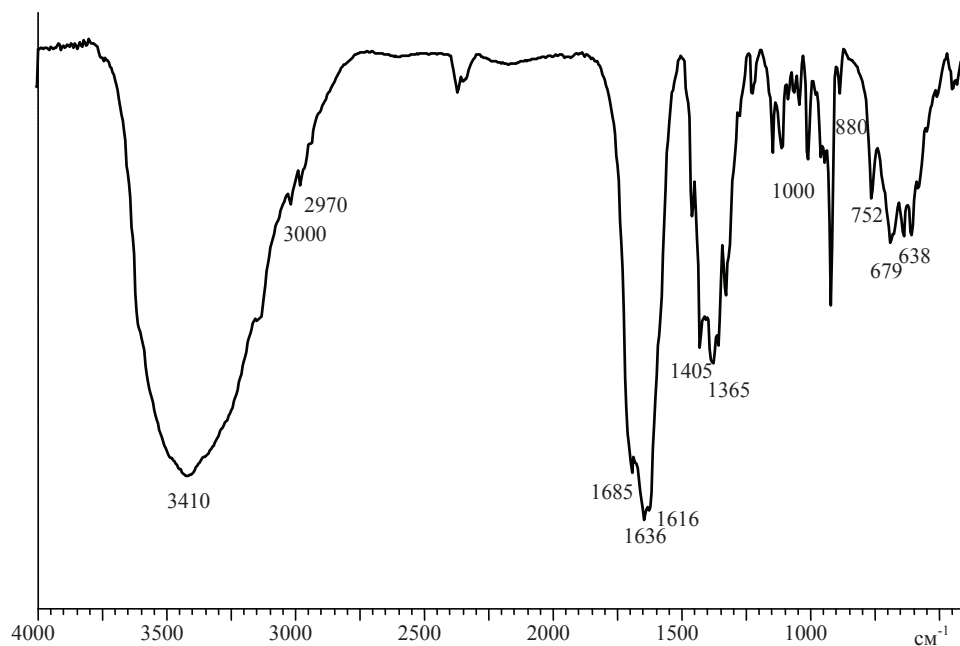
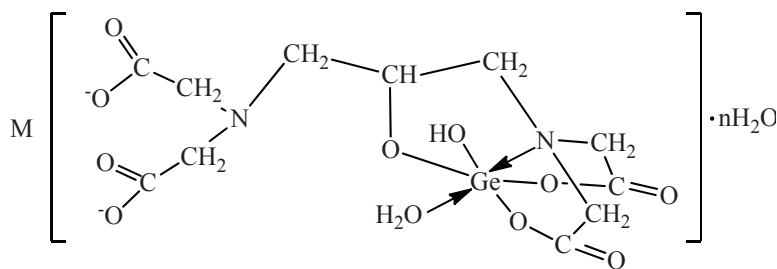


Рис. 1. ИК-спектр поглощения комплекса IV

Результаты ИК-спектроскопического исследования хорошо коррелируют с данными термогравиметрии. На наличие прочных внутри- и межмолекулярных водородных связей в молекулах I-IV указывает интенсивная широкая полоса в ИК-спектрах комплексов в области 3400 см^{-1} , ответственная за валентные колебания групп OH молекул воды. Кроме того, в спектрах I-IV присутствуют полосы деформационных $\delta(\text{H}_2\text{O}) \sim 1640\text{ см}^{-1}$ и маятниковых $\rho(\text{H}_2\text{O}) \sim 750\text{ см}^{-1}$ колебаний молекул координированной воды [11].

По результатам совокупности физико-химических методов исследования **I-IV** можно сделать вывод, что 2-гидроксипропилен-1,3-диаминотетраацетатогерманаты s-металлов представляют собой комплексы катион-анионного типа: $\text{M}[\text{Ge}(\text{Hpdta}(\text{OH}(\text{H}_2\text{O}))\cdot n\text{H}_2\text{O})]$, $\text{M} = \text{Mg}$, $n=9$ (**I**); Ca , $n=7$ (**II**); Sr , $n=7$ (**III**); Ba , $n=8$ (**IV**).

Для данных соединений с учетом полученных ранее результатов РСА по расшифровке структур разнометалльных комплексов германия и d- и f-металлов с H_3Hpdta [3-6] можно предложить следующую схему строения:



Литература

1. Дятлова Н. М., Темкина В. Я., Попов К. И. Комплексоны и комплексонаты металлов. – М.: Химия, 1988. – 544 с.
2. Марцинко Е. Э., Сейфуллина И. И., Ушанлы М. С. Комплексонаты германия (IV) с 2-гидроксипропилен-1,3-диаминотетраацетатной и триэтилентетраминтетраацетатной кислотами // Вісник ОНУ. Хімія. – 2011. – Т. 16, № 14. – С.76-84.
3. Марцинко Е. Э., Смола С. С., Миначева Л. Х., Сейфуллина И. И. и др. Синтез, кристаллическая и молекулярная структура гидрата триакватригидроксо (1,3-диамино-2-пропанол-тетраацетато) германия (IV) неодима (III) $[\text{Ge}(\text{OH})(\mu\text{-Hpdta})(\mu\text{-OH})\text{Nd}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$ // Журн. неорган. химии. – 2009. Т. 54, № 7. – С.1103-1109.
4. Марцинко Е. Э., Миначева Л. Х., Смола С. С., Сейфуллина И. И. и др. Синтез и характеристика ряда гетероядерных 1,3-диамино-2-пропанолтетраацетатов германия (IV) и лантанидов. кристаллическая и молекулярная структура комплексов $[\text{Ge}(\text{OH})(\mu\text{-Hpdta})(\mu\text{-OH})\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Yb}$ // Журн. неорган. химии. – 2011. – Т. 56, № 7. – С. 1097–1106.
5. Марцинко Е. Э., Миначева Л. Х., Сергиенко В. С., Чебаненко Е. А., Сейфуллина И. И. Новый биядерный комплекс германия (IV) и меди (II) с 1,3-диамино-2-пропанолтетраацетатной кислотой. Кристаллическая и молекулярная структура $[(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})\text{Ge}(\mu\text{-Hpdta})\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ // Журн. неорган. химии. – 2010. – Т. 55, № 12. – С. 1987–1994.
6. Сейфуллина И. И., Миначева Л. Х., Сергиенко В. С., Марцинко Е. Э. Получение и характеристика гетероядерных комплексов германия (IV) и лантана (хрома (III)) с 1,3-диамино-2-пропанолтетраацетатной кислотой. кристаллическая и молекулярная структура $[(\text{OH})\text{Ge}(\mu\text{-Hpdta})(\mu\text{-OH})\text{La}(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$ // Журн. неорган. химии. – 2012. – Т. 57, № 5. – С. 1097–1106.

7. Марцинко Е. Э. Однородно- и разнометалльные комплексонаты германия (IV): дис. ... кандидата хим. наук : 02.00.01. – Одесса, 2005. – 155 с.
8. Сейфуллина И. И., Марцинко Е. Э., Илюхин А. Б., Сергиенко В. С. Синтез, строение и свойства комплекса германия (IV) с диэтиленetriаминпентауксусной кислотой. Кристаллическая структура $[\text{Ge}(\text{OH})(\text{H}_2\text{Dtpa})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ // Журн. неорган. химии. – 1998. – Т. 43, № 10. – С.1628-1631.
9. Марцинко Е. Э., Сейфуллина И. И., Миначева Л. Х., Щур Т. А., Сергиенко В. С. Синтез, свойства и кристаллическая структура 1,5-гидрата $\{\text{N}-(2\text{-гидроксиэтил})\text{этилендиаминотриацетато}\}$ -гидроксогермания (IV) $[\text{Ge}(\text{OH})(\text{HNedtra})]\cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ // Журн. неорган. химии. – 2007. – Т. 52, № 10. – С. 1621-1628.
10. Марцинко Е. Э., Сейфуллина И. И., Миначева Л. Х., Щур Т. А., Сергиенко В. С. Гидрат дифенилгуанидиний (этилендиаминтетраацетато) гидроксогерманата. Синтез, физико-химическая характеристика и кристаллическая структура $(\text{HDphg})[\text{Ge}(\text{OH})(\text{Edta})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ // Журн. неорган. химии. – 2007. – Т. 52, № 12 – С. 2023-2029.
11. Григорьев А. И. Введение в колебательную спектроскопию неорганических соединений – М.: Наука, 1977. – 85с.
12. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул: Пер. с англ. – М.: ИЛ, 1963. – 590 с.

Стаття надійшла до редакції 07.03.12

О. Е. Марцинко¹, И. И. Сейфуллина¹, О. Г. Песарогло², А. Ф. Пожарицкий

¹Одесский национальный университет, кафедра заглавной химии та полимерів,
вул. Дворянская, 2, Одеса, 65026

²Одесский державный аграрный университет, кафедра ботаники, экологии та химии,
вул. Канатна, 99, Одеса, 65039

СИНТЕЗ ТА ХАРАКТЕРИСТИКА 2-ГИДРОКСИПРОПІЛЕН-1,3-ДІАМІНОТЕТРААЦЕТАТОГЕРМАНАТІВ ДЕЯКИХ s-МЕТАЛІВ

Резюме

Вперше одержано та охарактеризовано методами елементного і рентгенофазового аналізів, термогравіметрії, ІЧ-спектроскопії різнометалльні комплекси германію (IV) і s-металів (Mg, Ca, Sr, Ba) з 2-гідроксипропілен-1,3-діаміно-N,N,N',N'-тетраоцтовою кислотою (H_5Hpdt). По результатам дослідження фізичними та хімічними методами встановлено, що отримані 2-гідроксипропілен-1,3-діамінотетраацетатогерманати являють собою комплекси катіон-аніонного типу: $\text{M}[\text{Ge}(\text{Hpdt})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]\cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{M} = \text{Mg}$, $n=9$ (I); Ca , $n=7$ (II), Sr , $n=7$ (III); Ba , $n=8$ (IV). Запропонована схема будови сполук I-IV.

Ключевые слова: германий, 2-гідроксипропілен-1,3-діаміно-N,N,N',N'-тетраоцтова кислота, комплексоутворення, комплексонати, хелатоутворення.

E. E. Martsinko¹, I. I. Seifullina¹, E. G. Pesaroglo¹, A.F. Pozharitsky

¹Odessa National University, department of general chemistry and polymers,
Dvoryanskaya St., 2, Odessa, 65026

²Odessa State Agrarian University, department кафедра of botany, ecology and chemistry,
Kanatnaya St., 97, Odessa, 65039

SYNTHESIS AND CHARACTERISTIC OF 2-HYDROXYPROPYLENE-1,3-DIAMINETETRAACETOGERMANATES OF SOME s-METALS

Summary

Different metal complexes of germanium (IV) and s-metals (Mg, Ca, Sr, Ba) with 2-hydroxypropylene-1,3-diamino-N,N,N',N'-tetraacetic acid (H_5Hpdta) are obtained for the first time and characterized by methods of elementary and X-Ray powder diffraction analysis, thermogravimetry, IR-spectroscopy. By results of research by set of physical and chemical methods it is established, that obtained 2-hydroxypropylene-1,3-diaminetetraacetogermanates are complexes of cationic-anionic type: $M[Ge(Hpdta(OH(H_2O)))] \cdot nH_2O$, where $M = Mg$, $n=9$ (**I**); Ca , $n=7$ (**II**), Sr , $n=7$ (**III**); Ba , $n=8$ (**IV**). The scheme of structure of compounds **I-IV** is offered.

Keywords: germanium, 2-hydroxypropylene-1,3-diamino-N,N,N',N'-tetraacetic acid, complexforming, complexonates, chelateforming.

УДК 543.544-414:554.2

Т. Л. Ракитська, А. С. Труба, Т. О. Кіосе, Л. В. Березіна, А. С. ДавтянОдеський національний університет імені І.І. Мечникова,
кафедра неорганічної хімії та хімічної екології,
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65026, Україна**ПРОТОЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПРИРОДНИХ
ТА МОДИФІКОВАНИХ СОРБЕНТІВ**

Досліджено протолітичні властивості природних сорбентів різного хімічного та мінералогічного складу, які можуть бути використані для створення металокомплексних каталізаторів екологічного призначення.

Ключові слова: сорбенти, цеоліти, кремнеземи, протолітичні властивості.

Природні сорбенти різного мінералогічного та хімічного складу застосовуються для розв'язання деяких екологічних проблем, а саме очистки стічних вод та повітря [1, 2]. Крім робіт [3-7], практично немає даних про використання природних алюмосилікатів в якості носіїв металокомплексних каталізаторів окиснення монооксиду вуглецю і розкладу озону. Проблема полягає в тому, що обґрунтований вибір носія ускладнюється змінним хімічним і фазовим складом цих сорбентів, а отже, нестабільністю фізико-хімічних властивостей поверхні, від яких залежить каталітична активність складних композицій, що містять закріплені металокомплексні сполуки.

Відомо, що результати дослідження адсорбції води всебічно характеризують фізико-хімічні властивості поверхні твердих речовин, а отже можуть бути використані для раціонального вибору матеріалів для створення каталізаторів екологічного призначення. Гідратація твердих поверхонь можлива за двома типами: кислотному та основному [8-10], що за нашими даними [3-7] суттєво впливатиме на лігандне оточення центрального атома в координаційній сполуці.

Мета роботи – зіставити протолітичні властивості поверхні деяких природних та модифікованих алюмосилікатів, шаруватих силікатів та дисперсних кремнеземів.

Методика експерименту

У якості об'єкту дослідження взято природні та модифіковані форми пористих носіїв, а саме: цеоліти – клиноптилоліт (Кл), морденіт (Морд), шаруваті силікати – бентоніти (Bent) різних родовищ та дисперсний кремнезем – трепел (Тр), які можуть використовуватись у якості носіїв металокомплексних каталізаторів розкладу озону, окиснення монооксиду вуглецю та фосфіну.

В табл. 1 наведені відомості про хімічний та фазовий склад зразків природних матеріалів та їх походження.

Модифікування природних зразків здійснювали таким чином. Бентоніти обробляли 1М HNO_3 протягом однієї години при кип'ятінні – Н-Вент-1; морденіт, клиноптилоліт та базальтовий туф обробляли 3М HNO_3 протягом 6 годин при кип'ятінні – Н-Морд-6, Н-Кл-6; Н-БТ(1)*-6; зразки трепелу прожарювали при 300 °С протягом однієї години – П-Тр-300°С; кип'ятили в 1М HNO_3 протягом

однієї години – Н-Тр-1; витримували в розчині концентрованої HNO_3 при кімнатній температурі протягом 24 годин – Н-Тр-24.

Протолітичні властивості природних та модифікованих зразків досліджували методом рН-метрії. За умови безперервного перемішування в склянку з дистильованою водою (20 мл) додавали наважку зразка масою 0,2 г фракції 0,5-1,0 мм ($d_c = 0,75$ мм). Вимірювання рН суспензії здійснювали за допомогою приладу рН-340 зі скляним електродом марки ЭСЛ 43-07 та хлорсрібним електродом марки ЭВЛ 1МЗ.

Таблиця 1

Хімічний та фазовий склад природних сорбентів

Зразок	Родовище	Хімічний склад, мас. %			$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	Основні фази
		SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3		
Бентоніт П-Бент(D)	Дашуковське (Черкаська обл.) ТУ У 14.2-00223941-006:2010	49,6	13,5	7,2	3,67	Монтмориллоніт, α -кварц
Бентоніт П-Бент(G)	Горбське (Закарпатська обл.) ТУ У 26.8 05792908.005: 2005	60,5	12,5	5,0	5,04	Монтмориллоніт, каолініт, α -кварц
Бентоніт П-Бент(K)	Кіровоградська обл. ТУ У 14.2-23231149-001-2002	50,0	18,5	7,6	2,70	Монтмориллоніт, α -кварц, каолініт,
Морденіт П-Морд	Липчинське (Закарпатська обл.)	64,6	12,0	0,9	5,38	Морденіт, α - Fe_2O_3 , α -кварц
Клиноптилоліт П-Кл	Сокириньке (Закарпатська обл.) ТУ У 14.5-00292540.001-2001	71,5	13,1	0,9	5,45	Клиноптилоліт, морденіт, α - Fe_2O_3 , α -кварц
Базальтовий туф П-БТ(1)*	Полицьке II (Рівненська обл.) Н = 20-30 м	63,6	19,6	10,5	3,25	Клиноптилоліт, морденіт, монтмориллоніт, Fe_2O_3 , α -кварц
Трепел П-Тр	Коноплянське (Кіровоградська обл.) ТУ У 14.2-00374485-04:2005	80,2	3,6-10	1,1-7,8	8,84-21,06	α -кварц, α -тридиміт, β - і α -кри-стобаліт

Величину суспензійного ефекту (ΔpH_s) розраховували за рівнянням:

$$\Delta\text{pH}_s = \text{pH}_{\text{ст}} - \text{pH}_0,$$

де pH_0 , $\text{pH}_{\text{ст}}$ – значення рН суспензії, які вимірювали через 15 с та після досягнення рівноваги, відповідно.

Експериментальні результати та їх обговорення

На рис. 1 наведені криві зміни величини рН суспензій природних матеріалів. Як видно з представлених даних, отримані криві відрізняються за характером і часом досягнення рівноважного значення рН суспензії та розташуванням відносно

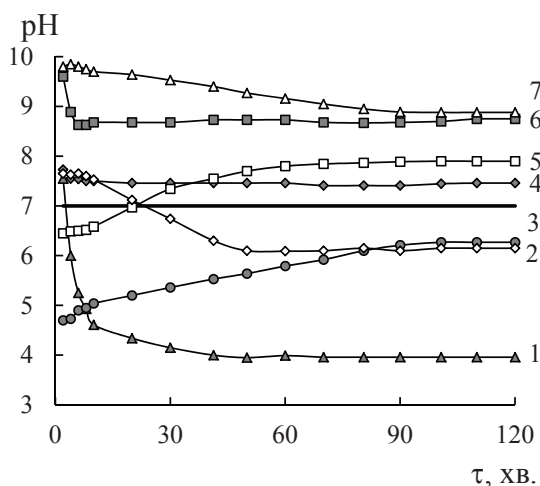


Рис. 1. Залежність величини рН водної суспензії природних сорбентів від часу (τ):
1 – П-Bent(G); 2 – П-БТ(1)*; 3 – П-Bent(K); 4 – П-Морд;
5 – П-Кл; 6 – П-Bent(D); 7 – П-Тр

лінії нейтральності. Крім того, чітко видно, що у більшості випадків найбільш різка зміна рН спостерігається в початковий період контакту води з поверхнею (~10 хв.). Подальший хід кінетичних кривих характеризується плавною зміною рН суспензії.

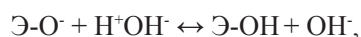
З отриманих даних (рис. 1, табл. 2) видно, що для бентонітів Дашуковського і Горбського родовищ, морденіту, базальтового туфу та трепелу спостерігається зниження рН суспензії, $\Delta pH_s < 0$; для клиноптилоліту та бентоніту Кіровоградського родовища значення рН зростає у часі, а $\Delta pH_s > 0$.

Таблиця 2

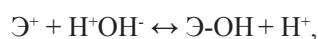
Характеристики кислотності поверхні природних носіїв

Зразок	pH_0	pH_{cr}	ΔpH_s
П-Bent(D)	9,60	8,75	-0,85
П-Bent(G)	7,55	3,96	-3,59
П-Bent(K)	4,70	6,27	1,57
П-Морд	7,73	7,46	-0,27
П-Кл	6,45	7,90	1,45
П-БТ(1)*	7,65	6,15	-1,50
П-Тр	9,80	8,75	-1,05

Зміна величини рН у відповідному напрямку вказує на тип апротонних центрів, що переважають на поверхні носія [8, 11, 12]. Позитивне значення ΔpH_s вказує на протонування поверхні П-Кл та П-Bent(K) при взаємодії з дистильованою водою за кислотним механізмом



що вказує на перевагу центрів Льюїса основного характеру. На поверхні П-Тр, П-Морд, П-Bent(D), П-Bent(G) та П-БТ(1)* переважають кислотні центри Льюїса, на яких гетеролітична дисоціація води протікає за основним механізмом



що характеризується від'ємними значеннями ΔpH_s .

Таблиця 3

Характеристики кислотності поверхні модифікованих носіїв

Система	pH_0	pH_{cr}	ΔpH_s
H-Bent(D)	3,10	3,60	0,50
H-Bent(G)	4,05	4,30	0,25
H-Bent(K)	3,50	4,04	0,54
H-Морд-6	3,20	3,36	0,16
H-КЛ-6	4,00	4,30	0,30
H-БТ(1)*-6	5,80	5,70	-0,10
П-Тр-300oC	9,70	9,00	-0,70
H-Тр-1	9,65	8,25	-1,40
H-Тр-24	5,98	5,55	-0,43

Кислотність поверхні носіїв змінюється при їхньому хімічному та термічному модифікуванні. В табл. 3 узагальнено результати дослідження протолітичних властивостей модифікованих зразків, а в якості прикладу зіставлені залежності зміни рН у часі для природних та модифікованих бентонітів різних родовищ (рис. 2) та трепелу (рис. 3)

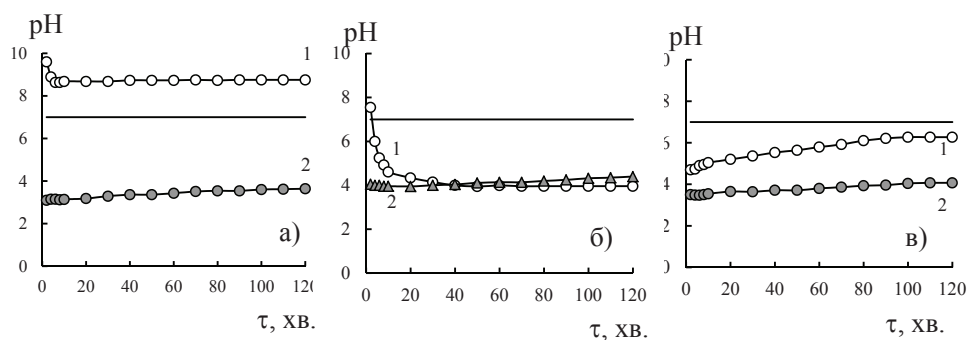
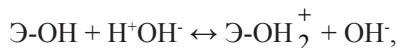


Рис. 2. Залежність величини рН водної суспензії природних (1) та модифікованих (2) бентонітів від часу (τ): а) Bent(D); б) Bent(G); в) Bent(K)

З отриманих даних витікає, що під час кислотного модифікування найбільш суттєві зміни зазнає бентоніт Дашуковського родовища: значення pH_0 і pH_{cr} знижується на 6,5 та 5,1 одиниць рН, відповідно. Хоча значення рН для H-Bent(G) знижується майже на 3,5 одиниць, але в рівноважному стані значення рН близькі. Кислотне модифікування П-Bent(K) призводить до зниження рН суспензії, але не так різко, як для зразка П-Bent(D). Незважаючи на такі різкі відмінності впливу кислотного модифікування на значення рН суспензії бентонітів, механізм взаємодії молекул води з поверхневими центрами є однаковим – спостерігається збільшення рН суспензії в часі, $\Delta pH_s > 0$, тобто здійснюється кислотний механізм



в результаті якого відбувається протонування поверхневих ОН-груп.

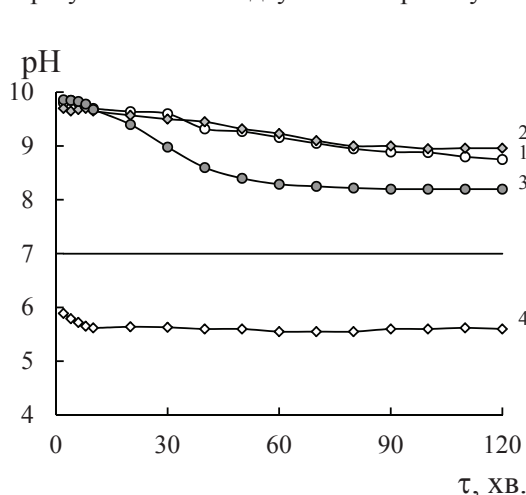


Рис. 3. Залежність величини рН водної суспензії природного та модифікованого трепелу від часу (τ): 1 – П-Тр; 2 – П-Тр-300 °С; 3 – Н-Тр-1; 4 – Н-Тр-24

У разі трепелу термічне модифікування при 300 °С не викликає зміну протолітичних властивостей поверхневих центрів (рис. 3). Спосіб кислотної обробки трепелу не впливає на характер зміни у часі рН суспензії ($\Delta \text{pH}_s < 0$), але у разі тривалої дії концентрованої азотної кислоти на трепел суттєво знижується значення pH_0 і $\text{pH}_{\text{ст.}}$ для зразку Н-Тр-24.

Таким чином, встановлено, що природні сорбенти різного хімічного та мінералогічного складу значно відрізняються за протолітичними властивостями, що треба враховувати при розробці каталізаторів, які містять у своєму складі металокомплексні сполуки, закріплені на природних або модифікованих носіях.

Література

1. Тарасевич Ю.И. Природные сорбенты в процессе очистки вод – К.: Наук. думка, 1981. – 208 с.
2. Allen S.J., Ivanova E., Koumanova B. adsorption of sulfur dioxide on chemically modified natural clinoptilolite/. Acid modification // Chem. Eng. J. – 2009. – Vol. 152, N 2-3. – P. 389-395.
3. Ракитская Т.Л., Кюсе Т.А., Волкова В.Я. Влияние деалюминирования природного цеолита на активность Pd(II)-Cu(II)-катализатора окисления монооксида углерода кислородом // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. – 2005. – Т. 10, вип. 2. – С. 184-191.
4. Ракитская Т.Л., Кюсе Т.А., Волкова В.Я., Захария А.Н. Адсорбция меди(II) природным и кислотно-модифицированным цеолитом – базальтовым туфом // Вопросы химии и хим. технологии. – 2007. – № 6. – С. 183-186.
5. Ракитская Т.Л., Кюсе Т.А., Волкова В.Я. Адсорбционные свойства базальтового туфа и каталитическая активность закрепленных на нем ацидокомплексов в реакции окисления монооксида углерода // Укр. хим. журн. – 2008. – Т. 74, № 3-4. – С. 80-85.
6. Влияние кислотного модифицирования базальтового туфа на каталитическую активность закрепленных ацидокомплексов палладия(II) и меди(II) в реакции окисления монооксида углерода кислородом воздуха / Т.Л. Ракитская, Т.А. Кюсе, А.Г. Волощук и др. // Журн. приклад. химии. – 2009. – Т. 82, № 2. – С. 204-208.
7. Ракитская Т.Л., Кюсе Т.А., Волкова В.Я., Эннан А.А. Использование природных алюмосиликатов Украины для разработки новых металлокомплексных катализаторов очистки воздуха от газообразных токсичных веществ // Энерготехн. и ресурсосбережение. – 2009. – № 6. – С. 18-23.
8. Нечипоренко А.П., Кудряшова А.И. Исследование кислотности твердых поверхностей методом рН-метрии // Журн. прикл. химии. – 1987. – Т. 60, № 9. – С. 1957-1961.

9. Алесковский В.Б., Корсаков В.Г. Физико-химические основы рационального выбора активных материалов. – Л.: Изд-во ЛГУ, 1980. – с. 76.
10. Моррисон С. Химическая физика поверхности твердого тела. – М.: Мир, 1980. – 488 с.
11. Villars D.S. Studies on Carbon Black. I. Electrometric Titration // J. Amer. Chem. Soc. – 1947. – Vol. 69, N 1. – P. 214-217.
12. Крылов О.В., Киселев В.Ф. Адсорбционные процессы на поверхности полупроводников и диэлектриков. – М.: Наука, 1981. – 286 с.

Стаття надійшла до редакції 07.03.12

Т. Л. Ракитская, А. С. Труба, Т. А. Киосе, Л. В. Березина, А. С. Давтян

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

ПРОТОЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРИРОДНЫХ И МОДИФИЦИРОВАННЫХ СОРБЕНТОВ

Резюме

Исследовано протолитические свойства природных сорбентов разного химического и минералогического состава, которые могут быть использованы для создания металлокомплексных катализаторов экологического назначения.

Ключевые слова: сорбенты, цеолиты, кремнеземы, протолитические свойства.

T. L. Rakitskaya, A. S. Truba, T. O. Kiose, L. V. Berezina, A. S. Davtyan

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

PROTOLYTIC PROPERTIES OF NATURAL AND MODIFIED SORBENTS

Summary

Protolytic properties of natural sorbents having different chemical and mineralogical compositions have been studied. The sorbents can be used for the development of metal-complex catalysts for ecological purposes.

Keywords: sorbents, zeolites, silicas, protolytic properties

УДК 541.64:542.952.6

И. С. Волошановский, О. В. Шевченко, Е. В. Буренкова

Одесский национальный университет им. Мечникова,
кафедра органической химии,
ул.Дворянская, 2, Одесса, 65082, Украина
e-mail: volis15@ukr.net

ОСОБЕННОСТИ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА, ИНИЦИИРОВАННОЙ 5-МЕТИЛ-5-ГЕКСЕН-2,4-ДИОНАТОМ КОБАЛЬТА (II)

Исследована кинетика полимеризации метилметакрилата, инициированная 5-метил-5-гексен-2,4-дионатом кобальта (II) (МГД-Со). Показано значительное уменьшение скорости полимеризации по сравнению с другими винил- β -дикетонатами. Растворимые макроинициаторы образуются при концентрации хелата 1×10^{-3} моль/л. Их эффективность в процессах прививки стирола значительно выше, чем стирольных макроинициаторов.

Ключевые слова: винил- β -дикетонаты, инициирование полимеризации, макроинициаторы, привитые полимеры.

Синтез полимерных инициаторов (макроинициаторов (МИ)) может быть осуществлен несколькими методами. Наиболее изученным является метод гомо- и сополимеризации бифункциональных соединений, имеющих в структуре реакционноспособную двойную связь и инициирующую группу. Такие соединения получили название – инимеры. Впервые в качестве инициирующей группировки использовали пероксидные группы: перэферы и гидропероксиды. Эти работы были начаты в 60-х гг. XX века [1,2]. Однако применение перекисных МИ имело ряд недостатков. В случае использования их для получения привитых полимеров, процесс нельзя было вести до больших конверсий, и при этом, в образованных продуктах содержалось большое количество гомополимера прививаемого мономера, что приводило к увеличению полидисперсности образованного продукта. Молекулярные массы таких МИ были очень низкими. При хранении перекисных МИ их активность уменьшалась. Позже были синтезированы МИ на основе азосоединений [3,4]. Впервые синтезированы олигомерные и полиазоинициаторы на основе азо-бисизобутирагидразона циклогексанона и бутадиенового каучука. С их помощью получены трехблочные сополимеры. Метод фотоинициированной радикальной полимеризации с использованием олигомерного полиазоинициатора позволяет получать блоксополимеры в одну стадию и упростить процесс их синтеза по сравнению с термополимеризацией [5].

Ранее нами были получены полистирольные МИ с β -дикетонатными фрагментами и использованы для получения привитого сополимера полистирол-сополиметилметакрилат [6]. Подробно изучено получение β -дикетонатного МИ, где в качестве инимера взят 5-метил-5-гексен-2,4-дионат кобальта (II) в диапазоне концентраций $(0,5-20,0) \times 10^{-3}$ моль/л [7]. Было показано ряд особенностей процесса. Начальная скорость полимеризации проходит через максимум при концентрации МГД-Со 5×10^{-3} моль/л. Порядок реакции по инициатору на линейном участке равен 0,2, а молекулярные массы и степень дисперсности полимеров свидетельствуют об ингибирующем действии МГД-Со при концентрациях $> 5 \times 10^{-3}$ моль/л. Это

подтверждают и расчеты количества кобальта, которые показывают, что только половина взятого хелата входит в полимер. Установлено, что МГД-Со, обладая реакционноспособной двойной связью, сополимеризуется со стиролом, при этом расчет мольных долей МГД-Со в полимеризационной системе и в полимере, показал, что полимер в значительной степени обогащен хелатным мономером. Образующиеся продукты – активные полимеры, способные к макроинициированию привитой гомо- и сополимеризации.

Целью настоящей работы является изучение процесса синтеза полиметилметакрилатных МИ и сравнение полученных результатов с синтезом полистирольных МИ при использовании одного и того же инициатора – 5-метил-5-гексен-2,4-дионата кобальта (II).

Материалы и методы исследования

Синтез винил-β-дикетона 5-метил-5-гексен-2,4-диона (МГД), проводили в соответствии с методикой [8], а кобальтовый комплекс получали по методике [9]. Кинетику полимеризации изучали гравиметрическим и дилатометрическим методами. В расчетах использовались плотности мономера и полимера метилметакрилата (ММА), т.к. содержание в сополимеризующейся системе второго сомономера МГД-Со составляло менее 0,2 % от мольной концентрации метилметакрилата. Молекулярные массы полимеров определяли вискозиметрически. Содержание кобальта в полимере определяли на атомно-абсорбционном спектрофотометре «Сатурн». Навеску полимера (0,05-0,10г) предварительно растворяли при нагревании на песчаной бане в 25-30 мл смеси концентрированных азотной и хлорной кислот (5:3). После этого полученный раствор разбавляли до 10 мл дистиллированной водой. Для определения использовали стандартные растворы ГСОПМ – Со производства СКТБ Физико-химического института НАНУ г. Одесса. Для исключения вероятных погрешностей, обусловленных влиянием указанных минеральных кислот (азотной и хлорной), уравнивали их содержание в анализируемых и стандартных растворах.

Результаты эксперимента и их обсуждение

Проведена полимеризация ММА, в присутствии МГД-Со при различных концентрациях. Поскольку МГД-Со одновременно является инициатором и мономером [7], схему синтеза полиметилметакрилатного МИ можно представить следующим образом:

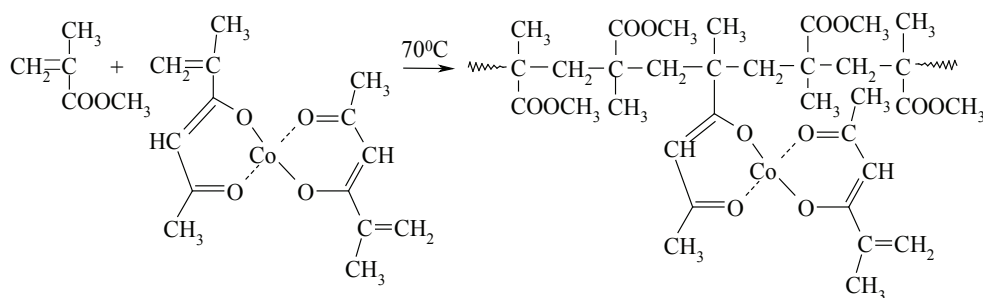


Рис.1 Схема сополимеризации ММА с МГД-Со.

Ввиду большей растворимости МГД-Со в ММА, чем в стироле, достигнута максимальная концентрация $30 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Определено содержание кобальта в полученных полимерах и рассчитаны мольные доли хелата в мономерной смеси и полимере. Полученные результаты представлены в табл. 1.

Таблица 1

Зависимость кинетических параметров полимеризации метилметакрилата, инициированной МГД-Со, от концентрации инициатора. $T = 70^\circ\text{C}$

$C_{\text{ин}} \cdot 10^3$, моль/л	$V_0 \cdot 10^5$ моль/ (л·с)	$V_{\text{ср}} \cdot 10^5$ моль/(л·с)	$S_{\text{дил}}^{\text{мг}}$, %	$S_{\text{грав}}^{\text{мг}}$, %	$W_{\text{Со}}^{\text{мг}}$, мас. %	$N_{\text{хел}}^0$, $\cdot 10^3$	$N_{\text{хел}}^{\text{п}}$, $\cdot 10^3$	$\frac{N_{\text{хел}}^{\text{п}}}{N_{\text{хел}}^0}$	МИ
30,0	0	0	—	—	—	—	—	—	I-м
10,0	11,6	3,4	4,8	—	—	—	—	—	II-м
5,0	19,2	10,1	8,0	3,5	0,42	0,56	7,2	12,9	III-м
2,5	21,9	13,3	8,7	8,0	0,19	0,28	3,2	11,4	IV-м
1,0	13,3	10,8	9,1	7,0	0,07	0,11	1,2	10,9	V-м

V_0 и $V_{\text{ср}}$ — начальная и средняя скорости полимеризации;

$S_{\text{дил}}^{\text{мг}}$ и $S_{\text{грав}}^{\text{мг}}$ — конверсия, определенная методом дилатометрии и гравиметрии;

$W_{\text{Со}}^{\text{мг}}$ — содержание кобальта в МИ;

$N_{\text{хел}}^{\text{п}}$ и $N_{\text{хел}}^0$ — мольные доли хелата в мономерной смеси и полимере соответственно;

$\frac{N_{\text{хел}}^{\text{п}}}{N_{\text{хел}}^0}$ — степень обогащения полимера хелатом.

Как следует из табл. 1, при концентрации инициатора $30 \cdot 10^{-3}$ моль/л полимеризация не происходит в связи с ингибирующим действием хелата. При концентрации $10 \cdot 10^{-3}$ моль/л полимеризация идет, однако с небольшой скоростью, при этом образуется полностью сшитый продукт. Образцы III-м-IV-м — это полимеры, набухающие при растворении с образованием геля. Следует отметить, что полимеризация стирола, инициированная МГД-Со, не приводила к образованию сшитых полимеров [7]. Процесс сшивания молекул ММА может проходить по нескольким причинам. За счет двойных связей хелата, не вступивших в полимеризацию и за счет обрыва растущих радикалов ММА на хелатных группах соседних макромолекул. Нельзя исключить участие в процессе сшивания концевых двойных связей ММА, образованных при диспропорционировании растущих цепей, что не происходит при полимеризации стирола. Поэтому чем больше фрагментов хелата в макромолекуле, тем глубже сшивание. Образец II-м полностью сшитый, III-м и IV-м — с редкой сшивкой. И только при концентрации $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л (V-м) образуются полностью растворимые полимеры. Наличие в полимеризующей системе нерастворимой фракции приводит к образованию гетерогенной системы, что сказывается на кинетике процесса и свойствах полученных МИ. Поэтому результаты, полученные при применении концентрации МГД-Со выше $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, будут не вполне корректными.

Скорости полимеризации, в зависимости от концентрации, проходят через максимум при $2,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, что соответствует результатам полимеризации стирола [7] и хорошо согласуется с результатами работы [10].

Наиболее интересным является аномально низкая начальная скорость полимеризации (V_0) ММА, инициированная МГД-Со. Ранее было показано [11], что при инициировании полимеризации ММА другими винил- β -дикетонатами кобальта (7-октен-2,4-дионатом и 3-аллилпентан-2,4-дионатом) при температуре 70°C V_0 полимеризации стирола составляла $9,2 \cdot 10^{-5}$ моль/(л·с) и $11,5 \cdot 10^{-5}$ моль/(л·с), а при полимеризации ММА и тех же условиях V_0 равно $107,5 \cdot 10^{-5}$ моль/(л·с) и $166 \cdot 10^{-5}$ моль/(л·с), соответственно. Т.е. V_0 для ММА было выше, чем для стирола более чем в 10 раз. Проведенные нами эксперименты по определению скорости полимеризации стирола и ММА, инициированной МГД-Со, при температуре 70°C показали, что для стирола $V_0 = 18,0 \cdot 10^{-5}$ моль/(л·с), а для ММА $V_0 = 19,2 \cdot 10^{-5}$ моль/(л·с), т.е. они практически равны. Причиной такой низкой инициирующей активности могут быть несколько факторов. Необходимо учитывать, что МГД-Со принимает участие в процессе полимеризации как инициатор, сомономер, и ингибитор. Как сомономер МГД-Со при раскрытии двойной связи образует радикалы, стабилизированные за счет сопряжения с металлохелатным циклом. Это должно приводить к уменьшению скорости полимеризации. Но почему тогда полимеризация стирола идет со скоростями, сравнимыми для других винил- β -дикетонатов? Возможной причиной может быть полярный фактор МГД-Со как сомономера.

В работе [12] изучена сополимеризация МГД-лиганда со стиролом, акрилонитрилом (АН) и N-винилпирролидоном (N-ВП). Q-е факторы Алфрея-Прайса, рассчитанные по константам сополимеризации приведены в табл. 2.

Таблица 2

Q-е факторы МГД при сополимеризации с некоторыми виниловыми мономерами

M_1	M_2	e_1	Q_1	e_2	Q_2
МГД	N-ВП	0,35	1,30	-1,14	0,14
МГД	АН	-0,51	5,10	1,20	0,60
МГД	Стирол	0,57	3,70	-0,80	1,00

Из полученных данных следует, что e-фактор МГД меняется в широких пределах. Из классических представлений известно, что Q-е факторы для каждого мономера постоянны и не изменяются в зависимости от сомономера. Для МГД при сополимеризации с сильно акцепторной двойной связью АН e-фактор отрицательный, т.е. его двойная связь донорная. Напротив, по сравнению со стирольной двойной связью e-фактор МГД положительный. Авторы работы [12] объясняют это наличием у МГД нескольких типов таутомеров, каждый из которых обладает различной реакционной способностью и избирательностью к другим сомономерам. Но этот вывод никак не подтвержден экспериментально. Можно предположить, что причиной указанной аномалии является образование комплекса между МГД и вторым сомономером. Наличие комплексов между β -дикетонатами и мономерами широко описано в литературе [13]. Причем структура и прочность таких комплексов будет полностью зависеть от природы сомономера. Очевидно, что наличие в ММА карбонильной группы обеспечивает образование более прочных комплексов с МГД-Со, чем стирол. Кроме того, полярный e-фактор ММА (+0,4) также может быть причиной аномально низких скоростей полимеризации ММА при инициировании его МГД-Со.

Следует подчеркнуть, что интенсивность ингибирующего действия МГД-Со при полимеризации ММА меньше, чем для стирола. Это может быть оценено по сопоставлению величин начальной (V_0) и средней (V_{cp}) скоростей полимеризации [11]. Так, при полимеризации стирола различие в скоростях полимеризации V_0 и V_{cp} для МИ III-V составляло 5; 5; 3 раза, соответственно [7], а при полимеризации ММА и тех же концентрациях хелата только 1,9; 1,6; 1,2 раза, соответственно (см. табл.1). Сопоставление мольных долей хелата в мономерной смеси и полимере показало, что идет интенсивное (более чем в 10 раз) обогащение полимера хелатмономером. При полимеризации стирола обогащение хелатмономером также наблюдалось [7], но было в 2 раза меньше. Вследствие этого, с одной стороны, МИ на основе ММА будут содержать больше хелатных групп, а с другой стороны, будет идти быстрое исчерпание хелата. Поэтому хелатные группы в МИ будут расположены неравномерно по цепи, и с увеличением степени конверсии рост макромолекулы будет проходить в основном за счет ММА. Поэтому для получения эффективных МИ с равномерным распределением хелатных групп по цепи, очевидно, необходимо дробное добавление хелата в процессе полимеризации. В полученных МИ определено содержание кобальта (табл.1). Оказалось, что в МИ на основе ММА кобальта содержится значительно больше, чем в стирольных МИ. Так при концентрации МГД-Со $5 \cdot 10^{-3}$; $2,5 \cdot 10^{-3}$; $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л при полимеризации стирола количество кобальта составило 0,19; 0,07; 0,05 мас.% соответственно, а при полимеризации ММА эта величина более, чем в 2 раза выше.

Так как среди полученных метилметакрилатных МИ только один V-м (при концентрации хелата $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л) был растворим в стироле и ММА, то дальнейшие исследования проводились с V-м МИ. МИ III-м и IV-м также можно использовать для прививки, но для них процесс будет гетерогенным.

Была изучена привитая полимеризация стирола и ММА на полиметилметакрилатный МИ V-м. Полученные результаты представлены в табл.3 и табл. 4.

Таблица 3

Кинетические и молекулярно-массовые параметры привитой полимеризации стирола и ММА, на МИ V-м. $C_{MI} = 1,25$ мас.%. $T = 85^\circ C$

Мономер	$V_0 \cdot 10^5$ моль/(л·с)	$V_{cp} \cdot 10^5$ моль/(л·с)	$S_{дл}$, %	$[\eta]$, дл/г	$M_n \cdot 10^{-5}$	$W_{Co}^{пп}$, мас.%
стирол	4,3	3,4	9,8	2,44	9,3	0,01
ММА	19,6	16,4	10,3	2,86	7,9	0,01

$W_{Co}^{пп}$ – содержание кобальта в привитом полимере;

$[\eta]$ – характеристическая вязкость;

M_n – средневязкостная молекулярная масса.

Для иницирования использовали сравнительно небольшую концентрацию МИ (1,25 мас.%), так как применение более высоких концентраций невозможно ввиду низкой растворимости образца в мономерах. МИ V-м содержал небольшое количество кобальта 0,07 мас.%, поэтому следовало ожидать невысоких скоростей полимеризации. Тем не менее, V_0 при полимеризации ММА достаточно высока по сравнению с полистирольными МИ, содержащими такое же количество кобальта.

Так при прививке ММА на полистирольный МИ, содержащий 0,07 мас.% кобальта $V_0 = 9,6 \times 10^{-5}$ моль/(л·с), при этом концентрация МИ была 5 мас.% [14]. Сравнив эти данные с результатами табл. 3, можно утверждать, что полиметилметакрилатный МИ значительно более эффективен, чем полистирольный. Кроме того, при иницировании МИ, содержащими фрагменты МГД-Со, в отличие от иницирования мономерным МГД-Со, скорость полимеризации (V_0) для ММА значительно больше, чем для стирола. М.м. полученных привитых полимеров были высокими так же, как и в случае применения полистирольных МИ, где $M_n = 9,1 \cdot 10^5$. При этом содержание кобальта в привитых полимерах оказалось незначительным (0,01 мас.%).

Таблица 4

Гравиметрические характеристики привитой полимеризации
стирола и ММА на МИ V-м. $C_{ми} = 1,25$ мас.%. $T = 85^\circ C$

Мономер	m_m , г	$m_{ми}$, г	$m_{пп}$, г	$m_{привес}$, г	$W_{Co}^{ми}$, г	$W_{Co}^{пп}$, г	$\frac{W_{Co}^{пп}}{W_{Co}^{ми}}$, %	$m_{прив.уд}$, г
стирол	7,2400	0,1000	0,6932	0,5932	0,07	0,07	100	0,82
ММА	6,0400	0,0800	0,4372	0,3572	0,06	0,05	83	0,74

m_m и $m_{ми}$ – массы мономера и МИ в полимеризующейся системе;

$m_{пп}$ – масса привитого полимера;

$W_{Co}^{ми}$ и $W_{Co}^{пп}$ – масса кобальта в МИ и привитом полимере, соответственно;

$W_{Co}^{пп}$

– процент вхождения хелата в привитой полимер;

$W_{Co}^{ми}$

$m_{прив.уд}$ – количество привитого полимера на единицу массы МИ.

Гравиметрические характеристики привитых полимеров представлены в табл. 4. На их основе был рассчитан процент вхождения кобальта в продукты. Оказалось, что с учетом точности измерений практически весь кобальт, находящийся в МИ, перешел в привитый полимер. Рассчитанная величина удельного привеса, которая фактически показывает эффективность прививки, для полиметилметакрилатных МИ оказалась значительно больше, чем полистирольных. Так для полистирольных МИ, она составила 0,33 г, что в сравнении с результатами, приведенными в табл. 4 показывает существенное увеличение эффективности прививки.

Выводы

Изучена кинетика полимеризации ММА, инициированная 5-метил-5-гексен-2,4-дионатом кобальта (II). Процесс по целому ряду параметров отличается от полимеризации стирола, инициированной этим же хелатом.

При полимеризации ММА, в зависимости от концентрации хелата, образуются полностью или частично сшитые полимеры, а при концентрациях $\leq 1 \times 10^{-3}$ моль/л образуется растворимый продукт, который может использоваться как ма-

кроинициатор для получения привитых полимеров с разветвленной структурой. Эффективность такого МИ значительно выше, чем полистирольного.

Полимеризация ММА проходит с аномально низкими скоростями, что связано со стабильностью радикалов мономерного металлокомплекса, которая обусловлена сопряжением неспаренного электрона с металлохелатным циклом, а также образованием комплексов МГД-Со с ММА и полярным фактором мономера.

Установлено, что мономерное состояние хелата вызывает аномально низкие скорости полимеризации ММА, тогда как вхождение МГД-Со в полимерную цепь, обеспечивает обычную кинетическую картину, характерную для других винил- β -дикетонатов, у которых отсутствует сопряжение двойной связи с хелатным циклом.

Литература

1. Юрженко Т.И., Виленская М.Р., Осецкая В.А. Синтез полимеризующихся перекисных эфиров акриловой и метакриловой кислот // ДАН СССР–1965. – Т. 163, № 5. – С.1181-1184.
2. Юрженко Т.И., Виленская М.Р., Хуторской Э.И. Синтез ненасыщенных и полимеризующихся гидроперекисей и некоторые их реакции // Ж. орг. химии – 1966. – Т.11, №7. – С.1161-1166.
3. Гриценко Ф.Р., Фальченко З.В., Бусько Н.А. Новые инициаторы радикальной полимеризации // Высокомол. соед. – 1990. – Т. 32Б, №10. – С.728-731.
4. Matsuyama Akira, Ichiryu Yoshikatsu, Aota Hiroyuki. Free-radical crosslinking copolymerization of 2,2'-azobis-[N-(2-propenyl)-2-methylpropionamide] with vinyl benzoate resulting in polymeric azo initiators // J. Polym. Sci. – 2002. –Vol. 40 A, № 3. – P. 317-325.
5. Гриценко В.К., Бусько Н.А., Привалко В.П. Блок-сополимеры на основе виниловых мономеров и олигомерных инициаторов // Тез. докл. Межд. конф. «Олигомеры-2002». – М., 2002. – С. 57.
6. Шевченко О.В., Буренкова Е.В., Волошановский И.С. Новые макроинициаторы с β -дикетонатными фрагментами в привитой полимеризации метилметакрилата // Высокомол. соединения. Сер.А. – 2006. – Т. 48, № 9. – С. 1573-1578.
7. Волошановский И.С., Шевченко О.В., Буренкова Е.В. Особенности радикальной полимеризации стирола в присутствии полифункционального компонента процесса – метакрилоилацетоната кобальта (II) // Полімерний журнал. – 2011. – Т.33, № 1. – С. 76-81.
8. Teyssie Ph., Smets S. Synthesis and polymerization of methacryloylacetone // Makromol. Chem. – 1958. – V. 26, N 3. – P. 245-251.
9. Комплексы меди (II), никеля (II), кобальта (II) с непредельными β -дикетонатами / И.С. Волошановский, О.В. Шевченко, А.С. Бережницкая, Е.А. Краснова // Укр. хим. журн. – 2001. – Т. 67, № 5. – С. 5-10.
10. Шевченко О.В., Волошановский И.С., Бербат Т.И. Влияние винил- β -дикетонатов переходных металлов на радикальную полимеризацию // Ж. прикл. химии. – 2006. – Т. 79, № 4. – С. 669-673.
11. Волошановский И.С. Функциональные полимеры на основе β -дикетонатов и порфиринов: Дис... докт. хим. наук: 02.00.06/ОНУ.- Одесса, 2001. – 300 с.
12. В.В. Копейкин, Е.Ф. Пакарин, И.С. Милевская Таутомерное равновесие и полимеризационная активность метакрилоилацетона // Высокомол. соед. – 1977. – Т. 19А, № 4. – С. 861-866.
13. Низельский Ю.Н. Каталитические свойства β -дикетонатов металлов. – К.: Наукова думка, 1983. – 127с.
14. Буренкова Е.В. Макроинициаторы на основе 5-метил-5-гексен-2,4-дионата кобальта (II) : Дис... канд.хим.наук: 02.00.06/ОНУ.- Одесса, 2009. – 181 с.

Стаття надійшла до редакції 10.03.12

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

Одеський національний університет ім. І.І. Мечникова

кафедра органічної хімії,

вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082, Україна

email: volis15@ukr.net

ОСОБЛИВОСТІ РАДИКАЛЬНОЇ ПОЛІМЕРИЗАЦІЇ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТУ, ЯКУ ІНІЦІЮВАЛИ 5-МЕТИЛ-5-ГЕКСЕН- 2,4-ДІОНАТОМ КОБАЛЬТУ (II)

Резюме

Досліджено кінетику полімеризації метилметакрилату, яку ініціювали 5-метил-5-гексен-2,4-діонатом кобальту (II). Показано, значне збільшення швидкості полімеризації порівняно з іншими вініл- β -дикетонатами. Розчинні макроініціатори утворюються при концентрації хелату $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Їх ефективність в процесах щеплення стиролу і метилметакрилату значно вища, ніж у стирольних макроініціаторів.

Ключові слова: вініл- β -дикетонати, ініціювання полімеризації, макроініціатори, прищеплені полімери.

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

I.I. Mechnikov Odessa National University,

Organic Chemistry Department,

Dvorianskaya St., 2, Odessa, 65082, Ukraine

email: volis15@ukr.net

THE CHARACTERISTICS OF RADICAL POLYMERIZATION OF METHYL METHACRYLATE INITIATED BY COBALT (II) 5-METHYL- 5-HEXENE-2,4-DIONATE

Summary

The polymerization kinetics methyl methacrylate initiated by cobalt (II) 5-methyl-5-hexene-2,4-dionate has been investigated. Considerable decrease of polymerization rate in comparison with other vinyl- β -diketonates has been shown. The soluble macroinitiators appear during the concentration of $1 \cdot 10^{-3}$ mol/l chelate. Their efficiency in the processes of the styrene grafting is considerably higher, than for polystyrene macroinitiators.

Key words: vinyl- β -diketonates, initiation of polymerization, macroinitiators, grafted polymers

УДК 541.49:546.47

Г. Н. Масановец, И. И. Сейфуллина

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

**СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА
БИЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЦИНКА (II) С 1,4-ПИПЕРАЗИН-БИС-
КАРБОТИОСУЛЬФЕНДИЭТИЛАМИДОМ**

Синтезированы комплексы ZnX_2 ($X = Cl, Br, I, NCS$) с 1,4-пиперазин-бис-карботиосульфендиэтиламидом (L) состава $[Zn_2(L)X_4]$ и охарактеризованы методами элементного анализа, ИК-спектроскопии и термогравиметрии. Установлено, что в полученных соединениях лиганд бидентатно координирован к металлу через тионный атом серы и сульфенамидный атом азота с образованием двух пространственно-разделенных пятичленных металлоциклов.

Ключевые слова: тиокарбамоилсульфенамид, пиперазин, 1,4-пиперазин-бис-карботиосульфендиэтиламид, комплексы цинка (II).

Ранее нами были синтезированы и всесторонне изучены биядерные комплексы кобальта (II) с 1,4-пиперазин-бис-карботиосульфендиэтиламидом, которые, как оказалось, проявляют каталазную активность [1]. Их можно рассматривать как перспективные фунгициды, пестициды, инсектициды для применения в сельском хозяйстве [2].

Известно, что координационные соединения цинка (II), содержащие узел N_2S_2 , входят в состав многих ферментов [3]. С учетом обнаруженной активности комплексов кобальта (II), представляет интерес получить аналогичные комплексы цинка (II) и в будущем также исследовать их активность в качестве катализаторов распада пероксида водорода.

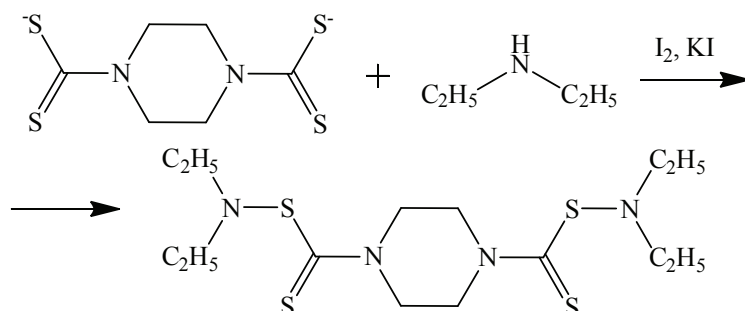
Следовательно, была сформулирована цель настоящей работы: разработать методики синтеза и синтезировать координационные соединения ZnX_2 ($X = Cl, Br, I, NCS$) с 1,4-пиперазин-бис-карботиосульфендиэтиламидом, а также получить их полную физико-химическую характеристику. Данная информация, несомненно, будет полезной как для последующего выяснения механизмов действия металлоферментов и создания новых лекарственных средств на основе соединений тиокарбамоилсульфенамидов, так и для развития стереохимических представлений в области координационной химии комплексов переходных металлов с тиокарбамоилсульфенамидами.

Материалы и методика эксперимента

В работе использовали $ZnCl_2$, $Zn(NCS)_2$, цинковую пыль, HBr , KI квалификации «ч. д. а.», а также Br_2 , I_2 , динатриевую соль пиперазин-N,N-бис-дитиокарбаминовой кислоты и диэтиламин квалификации «ч». $ZnBr_2$ получали взаимодействием цинковой пыли с HBr и Br_2 , а ZnI_2 – кипячением с обратным холодильником цинковой пыли и I_2 в диэтиловом эфире [4]. Диэтиламин очищали перегонкой, органические растворители – стандартно. Содержание цинка в комплексах определяли комплексонометрическим титрованием [5], хлора, брома и серы – методом Шенигера [6],

а азота – методом Дюма [6]. ИК-спектры поглощения образцов (таблетки с KBr) записывали на спектрофотометре Specord 75 IR в интервале 400-4000 см⁻¹. Термическую устойчивость соединений изучали в платиновых тиглях на дериватографе Q-1500 D Paulik-Paulik-Erdey в воздушной среде в интервале 20-1000 °C (скорость нагревания – 10 град/мин, чувствительность ДТА и ДТГ – 1/5 максимальной, эталон – Al₂O₃).

1,4-пиперазин-бис-карботиосульфендиэтиламид (L) получали взаимодействием динатриевой соли пиперазин-N,N-бис-дитиокарбаминовой кислоты и диэтиламина [7] согласно схеме:



Образовавшийся осадок белого цвета отфильтровывали, промывали водой и высушивали на воздухе. Очистку производили двукратной перекристаллизацией из этанола и контролировали методом ТСХ на стеклянных пластинках с нанесенным слоем нейтрального Al₂O₃ (элюент – смесь четыреххлористый углерод : бензол (1 : 2)). Соединение хорошо растворимо на холоду в диэтиловом эфире, диоксане, ацетоне, хлороформе, бензоле, ацетонитриле, а при нагревании – в метаноле, этаноле. T_{пл.} = 106 °C. Выход – 76 %.

Комплексы цинка (II) с L ([Zn₂(L)Cl₄], [Zn₂(L)Br₄], [Zn₂(L)I₄], [Zn₂(L)(NCS)₄]) синтезировали при комнатной температуре реакцией эквимольных количеств насыщенных растворов ZnCl₂, ZnBr₂, ZnI₂ или Zn(NCS)₂ и L в диэтиловом эфире. Образовавшиеся осадки белого цвета отфильтровывали, промывали диэтиловым эфиром и высушивали на воздухе.

[Zn₂(L)Cl₄]. C₁₄H₂₈N₄S₄Cl₄Zn₂. Выход 79 %. Найдено, %: N 8,73; S 19,71; Cl 21,79; Zn 20,07. Вычислено, %: N 8,58; S 19,63; Cl 21,71; Zn 20,02. **[Zn₂(L)Br₄]**. C₁₄H₂₈N₄S₄Br₄Zn₂. Выход 81 %. Найдено, %: N 6,89; S 15,52; Br 38,55; Zn 15,77. Вычислено, %: N 6,74; S 15,43; Br 38,46; Zn 15,73. **[Zn₂(L)I₄]**. C₁₄H₂₈N₄S₄I₄Zn₂. Выход 78 %. Найдено, %: N 5,63; S 12,68; I 49,88; Zn 12,88. Вычислено, %: N 5,50; S 12,59; I 49,81; Zn 12,83. **[Zn₂(L)(NCS)₄]**. C₁₈H₂₈N₈S₈Zn₂. Выход 75 %. Найдено, %: N 15,22; S 34,57; Zn 17,64. Вычислено, %: N 15,07; S 34,49; Zn 17,58.

Результаты и их обсуждение

Согласно разработанным методикам синтеза при взаимодействии солей цинка (II) с L в твердом виде были выделены комплексы с мольным соотношением Zn : L = 2 : 1, плохо растворимые в органических растворителях (< 10⁻³ моль/л).

С целью определения центров локализации координационной связи был проведен сравнительный анализ ИК-спектров L и комплексов (табл. 1) с использованием концепции тиоамидных полос [8-10].

Таблица 1

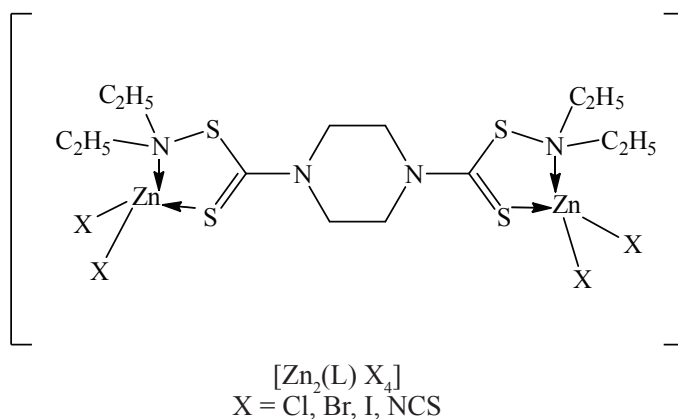
Основные колебательные частоты (см⁻¹) в ИК-спектрах соединений

Соединение	Теоамидные полосы				
	I	II	III	IV	V
L	1425, 1400	1275	1160, 1055	1010	590
[Zn ₂ (L)Cl ₄]	1450, 1415	1275	1140, 1035	990	600
[Zn ₂ (L)Br ₄]	1475, 1425	1280	1155, 1035	990	600
[Zn ₂ (L)I ₄]	1475, 1420	1275	1150, 1025	990	600
[Zn ₂ (L)(NCS) ₄]	1460, 1420	1275	1150, 1040	990	600

Из таблицы видно, что теоамидная полоса I в ИК-спектрах комплексов существенно смещается в высокочастотную область, по сравнению со спектром L, что свидетельствует о повышении кратности связи C-N. Данная полоса расщепляется на две составляющие в ИК-спектрах как комплексов, так и лиганда, что, вероятно, вызвано антифазными колебаниями и неэквивалентностью связей C-N в двух тиокарбамоильных группах L. Теоамидная полоса IV в ИК-спектрах комплексов смещается в низкочастотную область по сравнению со спектром L. Такое положение теоамидных полос I и IV однозначно указывает на участие тионных атомов серы в образовании координационных связей с цинком (II). Учитывая более высокую вероятность замыкания пятичленных металлоциклов, по сравнению с четырехчленными, можно ожидать, что L способен проявлять себя как бидентатный лиганд с координацией к цинку (II) через тионные атомы серы и сульфенамидные атомы азота. Следует отметить, что указанный способ координации реализовался для изученных ранее аналогичных комплексов с кобальтом (II) [1].

Известно, что амбидентатная NCS-группа может связываться с комплексообразователем через атомы азота или серы или через оба атома сразу. Согласно критерию [11], NCS-группа в комплексах имеет N-связывание.

Поскольку спектральные характеристики синтезированных комплексов независимо от аниона идентичны, их строение можно представить следующим образом:



Термогравиметрически (табл. 2) установлено, что комплексы не содержат сольватных молекул растворителя и превосходят исходный L по термической устойчивости.

Убыль массы, которая сопровождает первый эндоэффект, однозначно свидетельствует о том, что термолитиз комплексов не происходит с распадом на лиганд и исходную соль цинка (II). К сожалению, описать полностью механизм процессов, протекающих на каждой ступени термолитиза, не удалось из-за его сложности. Можно констатировать, что происходит окислительная термодеструкция, выгорание органической части молекул комплексов, элиминация газообразных продуктов. В интервале температур 270-360 °С образуется сульфид цинка, а затем – в качестве конечного продукта термораспада – ZnO (455-650 °С) [12].

Таблица 2

Результаты термического анализа соединений

Соединение	Интервал температур по ТГ, °С	t _{макс.} * по ДТА, °С	Суммарная потеря массы по ТГ, %
L	50-150 190-230 240-370 390-590	106(↓) 210(↑), 220(↓) 340(↑) 530(↑)	– 43 69 84
[Zn ₂ (L) Cl ₄]	75-190 220-400 440-610 650-840	130(↓), 180(↑) 230(↓), 260(↓), 300(↓), 340(↓) 450(↓), 600(↓) 680(↑), 740(↓)	8 49 67 75
[Zn ₂ (L) Br ₄]	50-170 180-380 400-530 600-810	170(↑) 230(↓), 290(↓), 340(↓) 410(↑) 610(↑), 700(↓), 770(↓)	8 48 64 80
[Zn ₂ (L) I ₄]	50-170 200-330 360-620 680-840	120(↓), 150(↑) 230(↓), 290(↓), 320(↓) 400(↓), 540(↑) 700(↑), 710(↓)	5 25 75 84
[Zn ₂ (L)(NCS) ₄]	80-150 170-260 290-440 540-830	140(↑) 180(↑), 220(↓), 250(↓) 350(↑) 600(↑), 670(↓), 700(↓), 780(↓)	4 31 59 78

*↓↑ – эндо- (экзо-) термический эффект

Можно заключить, что в результате проведенного исследования были синтезированы биядерные комплексы ZnX₂ (X = Cl, Br, I, NCS) с 1,4-пиперазин-бис-карботиосульфендиэтиламидом с бидентатной координацией лиганда через тионные атомы серы и сульфенамидные атомы азота с образованием двух пространственно-разделенных пятичленных металлоциклов. Предстоит изучить влияние рассмотренных комплексов на скорость распада пероксидных соединений. Полученные данные будут способствовать выбору наиболее рациональных направлений поиска новых катализаторов, а также установлению закономерности в цепи состав – строение – свойства – функция в ряду тиокарбамоильных координационных соединений 3d-металлов.

Литература

1. Кинетика разложения пероксида водорода в присутствии биядерных комплексов кобальта (II) с 1,4-пиперазин-бис-карботиосульфен-диэтиламидом / Г. Н. Хитрич, И. И. Сейфуллина, Г. Л. Камалов [и др.] // Теорет. и эксперим. химия. – 2011. – Т. 47, № 2. – С. 111-116.
2. Gölcü A. Transition metal complexes of propranolol dithiocarbamate: synthesis, characterization, analytical properties and biological activity / A. Gölcü // Transition Met. Chem. – 2006. – V. 31. – P. 405-412.
3. Ленский А. С., Белагин И. Ю., Быликин С. Ю. Биофизическая и бионеорганическая химия. – М.: Медицинское информационное агенство, 2008.
4. Руководство по неорганическому синтезу: в 6 т.: т. 4: [пер. с нем. под ред. Г. Брауэра]. – Москва: Мир, 1985. – 447 с.
5. Шварценбах Г. Комплексонометрическое титрование / Г. Шварценбах, Г. Флашка. – Москва: Химия, 1970. – 360 с.
6. Климова В. А. Основные микрометоды анализа органических соединений / Валентина Алексеевна Климова. Изд. 2-е доп. – Москва: Химия, 1975. – 224 с.
7. Эйтингон И. И. Синтез некоторых 1,4-пиперазин-бис-карботиосульфенамидов / И. И. Эйтингон, Н. П. Стрельникова, М. С. Фельдштейн // Журн. общ. химии. – 1959. – Т. 29, Вып. 6. – С. 2032-2034.
8. Rao C. N. R. The C=S stretching frequency and the «N-C=S bands» in the infrared / C. N. R. Rao, R. Venkataraghavan // Spectrochim. Acta. – 1962. – V. 18, No. 3. – P. 541-547.
9. Jensen K. A. Infrared spectra of thioamides and selenoamides / K. A. Jensen, P. H. Nielssen // Acta Chem. Scand. – 1966. – V. 20, No. 3. – P. 597-629.
10. Daescu C. Infrared spectra of amidic derivatives of carbonic acid. VII. N,N'-tetraalkylthiourea disulfides / C. Daescu, R. Bacaloglu, G. Ostrogovich // Bul. sti. si tehn. Inst. politehn. Timisoara. Ser. chim. – 1973. – V. 18, No. 2. – P. 121-129.
11. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений / Кадзуо Накамото [пер. с англ.]. – Москва: Мир, 1991. – 536 с.
12. Sharma A. K. Thermal behaviour of metal-dithiocarbamates / A. K. Sharma // Thermochim. Acta. – 1986. – V. 104. – P. 339-372.

Стаття надійшла до редакції 10.03.12

Г. М. Масановец, І. Й. Сейфулліна

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

СИНТЕЗ ТА ФІЗИКО-ХІМІЧНА ХАРАКТЕРИСТИКА БІАДЕРНИХ КОМПЛЕКСІВ ЦИНКУ (II) З 1,4-ПІПЕРАЗИН-БІС- КАРБОТІОСУЛЬФЕНДИЕТИЛАМІДОМ

Резюме

Синтезовані комплекси ZnX_2 ($X = Cl, Br, I, NCS$) з 1,4-піперазин-біс-карботіосульфендіетиламідом (L) складу $[Zn_2(L)_4X_4]$ та охарактеризовані методами елементного аналізу, ІЧ-спектроскопії та термогравіметрії. Встановлено, що в одержаних сполуках ліганд бідентатно координований до металу через тійонний атом сульфуру та сульфенамідний атом нітрогену з утворенням двох просторово-розділених п'ятичленних металоциклів.

Ключові слова: тіокарбамойлсульфенамід, піперазин, 1,4-піперазин-біс-карботіосульфендіетиламід, комплекси цинку (II).

G. N. Masanovets, I. I. Seifullina

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

SYNTHESIS AND PHYSICAL-CHEMICAL CHARACTERIZATION OF BINUCLEAR COMPLEXES OF ZINC (II) WITH 1,4-PIPERAZINE-BIS- CARBOTHIOSULFENDIETHYLAMIDE

Summary

Complexes ZnX_2 ($X = Cl, Br, I, NCS$) with 1,4-piperazine-bis-carbothiosulfendiethylamide (L) of composition $[Zn_2(L)X_4]$ are synthesized and characterized by methods of elementary analysis, IR-spectroscopy, thermogravimetry. It is established, that in obtained compounds ligand is coordinated to metal through the thionic sulfur atom and sulfenamide nitrogen atom with formation of two space-divided five-member metal cycles.

Keywords: thiocarbamoylsulfenamide, piperazine, 1,4-piperazine-bis-carbothiosulfendiethylamide, zinc (II) complexes.

УДК: 547.022:615.015.11

**К. А. Клименко¹, Л. Н. Огниченко², В. Е. Кузьмин^{1,2}, А. Г. Артеменко²,
Л. Г. Горб³**¹ Одесский национальный университет им. И. И. Мечникова, Украина, Одесса, ул. Дворянская 2² Физико-химический институт им. А. В. Богатского НАН Украины, Украина, Одесса, 65080, Люстдорфская дорога 86, e-mail: ogni@ukr.net³ Институт молекулярной биологии и генетики НАН Украины, Украина, Киев, 03143, ул. Заболотного 150, e-mail: lgorb@icnanotox.org

QSPR АНАЛИЗ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ РАСТВОРИМОСТИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ВОДЕ

Разработаны 2D-QSPR модели для прогноза растворимости органических соединений в воде при разных температурах. Проанализированы вклады в растворимость различных структурных факторов, в частности, определен вклад заместителей в бензольном кольце. Построена адекватная модель, позволяющая оценить влияние температуры на растворимость разнообразных соединений в воде.

Ключевые слова: водная растворимость, молекулярные симплексы, QSPR, температурная зависимость растворимости.

Введение

Растворимость в воде является одним из важнейших свойств веществ. Множество процессов, таких как, коррозия металлов, отложение минералов, а также загрязнение окружающей среды, основаны на способности веществ образовывать истинные растворы с водой. Такая характеристика вещества как растворимость в воде также очень важна при производстве биодобавок и лекарственных препаратов, т. к. растворимость связана с биодоступностью [1].

Информация о растворимости новых соединений – важный фактор для оценки экологической опасности, для моделирования транспорта и метаболизма химических соединений и для понимания фармакокинетического поведения загрязнителей в живых организмах. В большинстве случаев водная растворимость новых химических веществ – определяющее свойство для оценки влияния этих веществ на окружающую среду. Однако, экспериментальные данные растворимости соединений часто недоступны, поэтому внеэкспериментальный скрининг растворимости весьма актуален.

Целью настоящей работы явилось построение 2D-QSPR моделей, оценивающих растворимость различных органических соединений при определенных температурах.

Материалы и методы

В настоящей работе были задействованы три выборки соединений: (1) состоящая из 80 разнообразных органических молекул, использованная для построения моделей, предсказывающих значения растворимости в воде при 20 °С, 30 °С и 40 °С, (2) состоящая из 23 ароматических молекул, использованная для определения

влияния различных заместителей у бензойного кольца на растворимость в воде при 20 °С, 25 °С, 30 °С и 40 °С, (3) состоящая из 244 данных по растворимости азотсодержащих соединений при различных температурах в диапазоне от 0 °С до 100 °С, использованная при построении модели, включающей температуру как параметр.

Данные по растворимости в воде (Sw) в ммоль/л при различных температурах для исследуемых соединений были взяты из справочника Ялковского [2], при построении моделей использовали логарифм растворимости (LgSw).

Предварительно выборка (1) была разделена на две части – обучающую и тестовую, состоящие из 64 и 16 молекул соответственно. Для формирования тестовой выборки молекулы были упорядочены согласно значениям их растворимости в воде, и затем каждая пятая молекула в этом ряду была отобрана в тестовую выборку, т. е. 20 % от общего количества молекул было отобрано в тестовую выборку. Аналогичная процедура была проведена и для выборки (3). Все молекулы выборки (2) были включены в обучение. Но в этом случае для исключения возможности ложной корреляции была проведена процедура *Y Scrambling* – создание модели методом случайного подбора коэффициентов. Статистические характеристики моделей, полученных при использовании процедуры *Y Scrambling*, должны быть ниже по показателям, чем у рабочих моделей.

В данной работе для расчета структурных дескрипторов был использован подход SiRMS [3, 4], основанный на симплексном представлении молекулярной структуры. В рамках данного подхода молекула представляется как совокупность различных симплексов – четырехатомных фрагментов фиксированного состава, структуры. Для дифференциации атомов в симплексе могут быть использованы различные атомные характеристики, в частности: уникальность атома (природа атома или более детализированный тип), частичный заряд на атоме, липофильность атома, рефракция, способность атома быть донором/акцептором водорода в потенциальной Н-связи и т. д. Для атомных характеристик, имеющих действительные значения (заряд, липофильность и т. п.) на предварительной стадии проводится разделение диапазона значений на определенное количество дискретных групп. Количество групп (G) является настроечным параметром и может варьироваться (как правило, G=3-7). Атомы в симплексах метятся в зависимости от принадлежности к той или иной группе (рис.1).

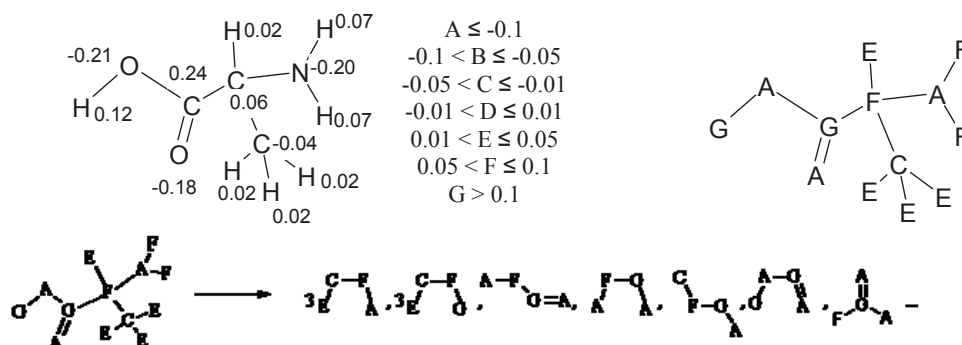


Рис. 1 Разбивка молекулы аланина на симплексы на 2D уровне (для дифференциации атомов использованы частичные атомные заряды).

Для построения моделей были использованы 2D¹ связанные симплексы, атомы в которых были взвешенные по типу атомов, частичным зарядам [5], липофильности [6], поляризуемости [7], способности выступать донором/акцептором водородной связи, ван-дер-ваальсовым взаимодействиям [7]. В качестве примера на рис. 1 представлена схема разбиения молекулы на симплексы для аланина.

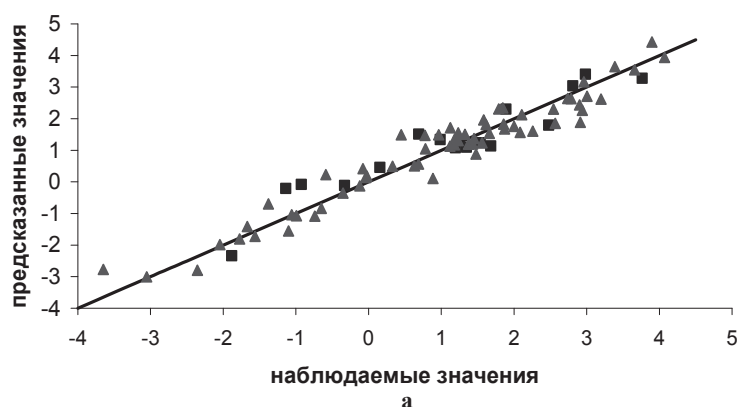
Для установления связи структура-свойство использовали популярный метод частичных наименьших квадратов (PLS) [8], хорошо зарекомендовавший себя при построении моделей с большим числом молекулярных дескрипторов. При построении PLS-соотношений предварительно были отсеяны взаимно-коррелирующие и постоянные параметры и использован генетический алгоритм [9] для формирования начальных наборов дескрипторов.

Результаты и их обсуждение

При построении моделей для предсказания растворимости органических соединений при температурах 20 °С, 30 °С и 40 °С для выборки (1) из 80 соединений был найден оптимальный набор дескрипторов, описывающих связь между растворимостью и структурой веществ. При определении набора дескрипторов кроме стандартной процедуры отбора мы использовали дескрипторы для других температур. Т. е. дескрипторы, отобранные для построения модели при температуре 20 °С (модель T20a), были использованы при построении моделей T30a, T40a для температур 30 °С и 40 °С соответственно. Аналогично, на основе дескрипторов, отобранных для моделей при температурах 30 °С (модель T30б) и 40 °С (модель T40в), были созданы модели T20б, T40б и T20в, T30в соответственно.

Далее для групп моделей, полученных для определенных температур, результаты прогноза усреднялись.

В результате такой процедуры были получены вполне адекватные консенсусные модели K20, K30, K40, описывающие связь структуры исследуемых молекул с их растворимостью в воде, для температур 20 °С, 30 °С и 40 °С соответственно. На рис. 2 представлены зависимости наблюдаемых и предсказанных значений LgSw по моделям K20, K30, K40. Статистические характеристики полученных моделей свидетельствуют об их высокой устойчивости и предсказательной способности (см. табл. 1).



¹ 2D модель – учитывается только информация из структурных формул.

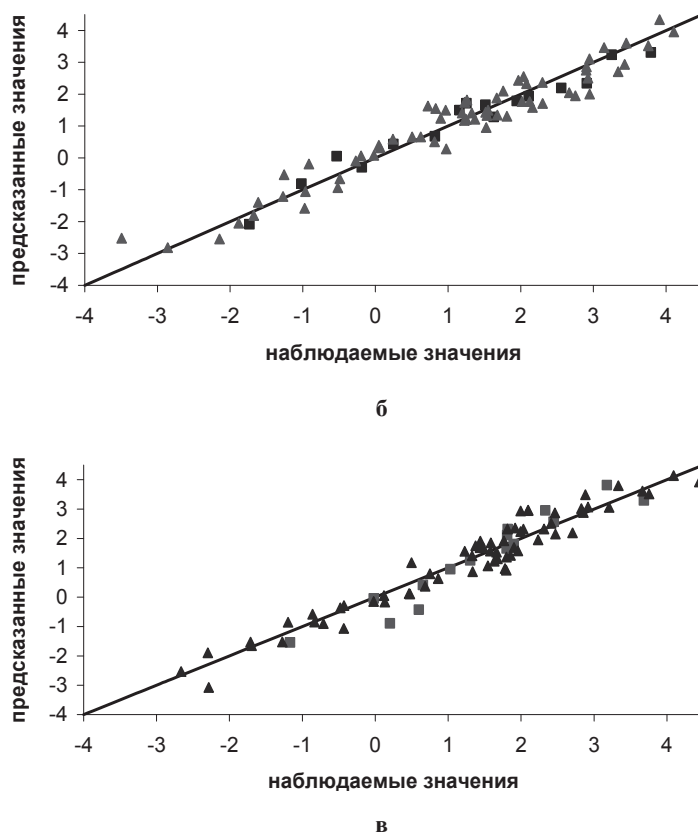


Рис. 2 Зависимости предсказанных и наблюдаемых значений $LgSw$ при температурах а) 20 °C, б) 30 °C и в) 40 °C, где треугольниками отмечены данные из обучающей выборки, а квадратами отмечены данные из тестовой выборки.

Низкие статистические показатели, полученные для процедуры *Y Scrambling*, позволяют говорить о неслучайности установленной связи между структурой веществ и их растворимостью для всех рассмотренных моделей (см. табл.1).

Таблица 1

Сравнение статистических характеристик моделей

модель	N	A	k	R^2	Q^2	$R^2(ts)$	S (ts)	S (ws)	$R^2(scr)$	$Q^2(scr)$
T20a	80	2	35	0.95	0.90	0.84	0.64	0.41	0.35	0.19
T20б	80	2	45	0.93	0.85	0.90	0.50	0.47	0.39	0.22
T20в	80	2	36	0.92	0.84	0.87	0.58	0.49	0.30	0.18
K20	-	-	-	0.94	-	0.89	0.53	0.42	-	-
T30a	80	2	34	0.94	0.86	0.92	0.44	0.43	0.34	0.18
T30б	80	2	51	0.93	0.85	0.89	0.52	0.46	0.41	0.22

Продолжение таблицы 1

модель	N	A	k	R ²	Q ²	R ² (ts)	S (ts)	S (ws)	R ² (scr)	Q ² (scr)
T30в	80	2	37	0.91	0.84	0.93	0.42	0.51	0.33	0.19
K30	-	-	-	0.93	-	0.90	0.41	0.43	-	-
T40a	80	2	32	0.94	0.88	0.87	0.58	0.42	0.31	0.17
T40б	80	2	30	0.93	0.89	0.84	0.63	0.44	0.30	0.15
T40в	80	2	38	0.93	0.86	0.87	0.58	0.45	0.31	0.17
K40	-	-	-	0.92	-	0.87	0.50	0.47	-	-
M-20	23	3	24	0.95	0.90	-	-	0.24	0.56	0.35
M-25	23	3	24	0.96	0.91	-	-	0.23	0.63	0.38
M-30	23	3	24	0.95	0.91	-	-	0.24	0.60	0.35
M-40	23	3	24	0.96	0.91	-	-	0.22	0.57	0.33
B	244	5	37	0.91	0.84	0.88	0.38	0.30	-	-

где N – количество молекул,
A – количество латентных переменных,
k – количество дескрипторов,
R² – коэффициент детерминации для обучающей выборки,
Q² – коэффициент детерминации в условиях скользящего контроля,
R²(ts) – коэффициент детерминации для тестовой выборки,
S (ts) – стандартное отклонение для тестовой выборки,
S (ws) – стандартное отклонение для обучающей выборки,
R²(scr) – коэффициент детерминации для процедуры *Y Scrambling*,
Q²(scr) – коэффициент кросс-валидации для процедуры *Y Scrambling*,

На рис. 3 представлена диаграмма, отражающая относительное влияние некоторых физико-химических свойств на растворимость веществ в воде при определенной температуре. Так как влияние физико-химических параметров в указанном диапазоне температур практически не изменяется, мы приводим диаграмму только для 20 °С.

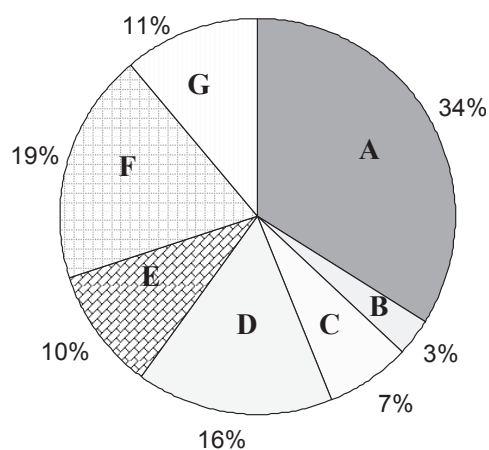


Рис.3 Относительное влияние некоторых физико-химических факторов на LgSw при 20°C.

A – электростатика, B – ван-дер-ваальсовое отталкивание, C – ван-дер-ваальсовое притяжение, D – типы атомов, E – поляризуемость, F – липофильность, G – способность атома выступать в роли донора или акцептора водородной связи.

Из диаграмм видно, что, как и следовало ожидать, наибольшее значение для растворимости соединений в воде имеют электростатические факторы и липофильность фрагментов молекулы. Также можно отметить, что процентное соотношение вкладов параметров в растворимость с увеличением температуры практически не изменяется.

На втором этапе настоящей работы была сделана попытка проанализировать влияние заместителей в ароматическом кольце с изменением температуры для различных производных бензола (выборка 2). Статистические характеристики полученных моделей М-20, М-25, М-30, М-40 вполне приемлемы (табл. 1).

Из анализа QSPR моделей были определены вклады $-\text{Cl}$, $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{NO}_2$ групп (рис. 4), связанных с бензойным кольцом. Как видно из рис. 4 влияние анализируемых заместителей незначительно изменяется в данном диапазоне температур. Для более детального анализа в качестве примера мы приводим «лепестковые» диаграммы вкладов заместителей только при одной из температур 40°C (рис. 5). Такие диаграммы позволяют оценить не только вклад заместителя в изучаемое свойство, но и взаимное влияние заместителей.

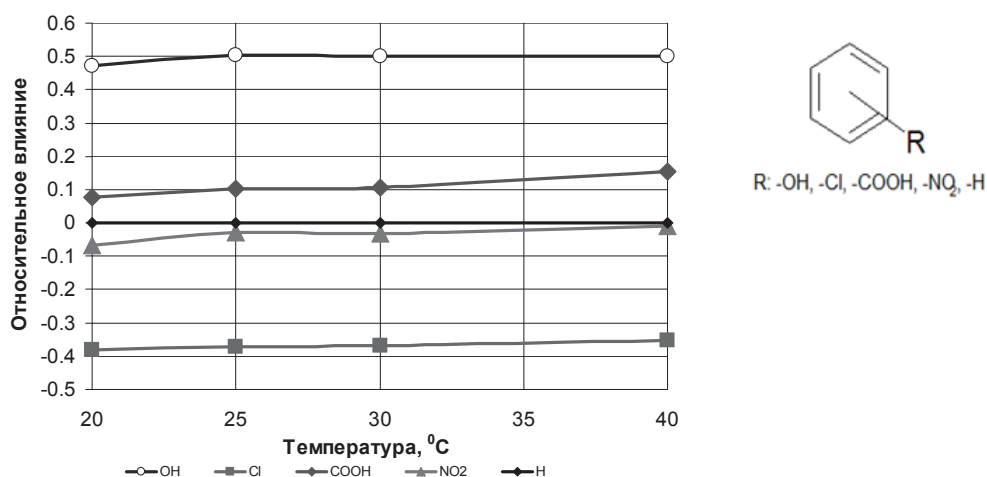


Рис. 4. Изменение вкладов заместителей с ростом температуры.

Из диаграмм видно, что группы, которые являются донорами водородных связей ($-\text{OH}$, $-\text{COOH}$), способствуют увеличению растворимости. Что касается электронных эффектов и полярности заместителей, то они не оказывают однозначного влияния на исследуемое свойство. Среди анализируемых заместителей максимальным положительным вкладом в растворимость обладает $-\text{OH}$ группа, а максимальным отрицательным $-\text{Cl}$. Из рис. 5 однозначно следует, что влияние заместителей на растворимость неаддитивно. Вклады заместителей существенно зависят не только от их природы, но и их взаимного положения. Отметим также, что в зависимости от характера замещения значительно изменяется вклад $\text{C}-\text{H}$ групп.

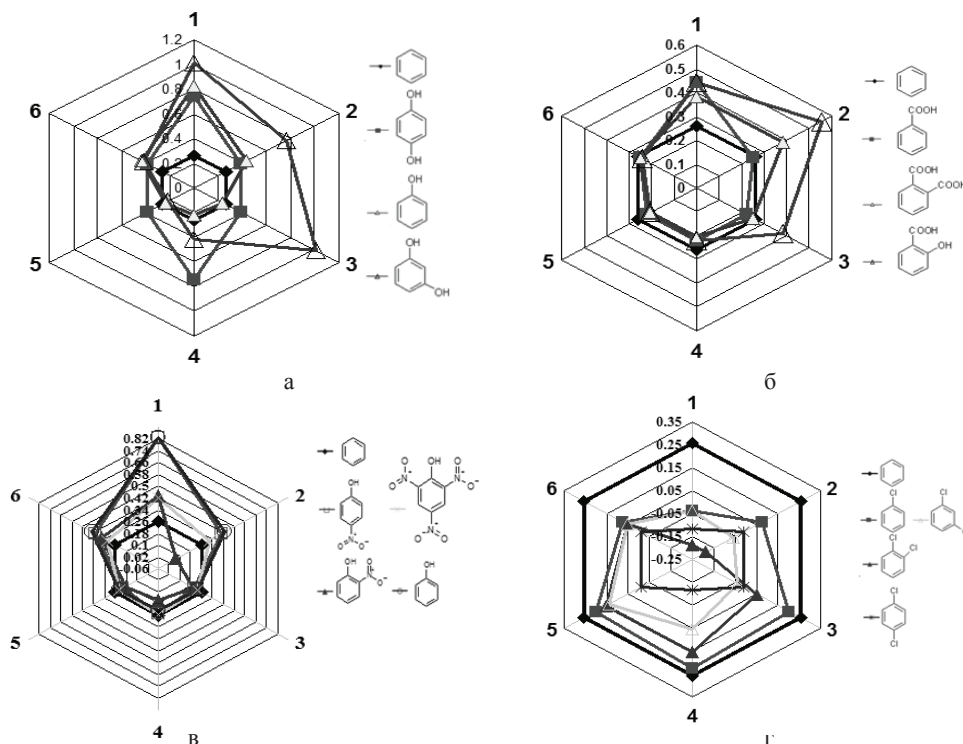


Рис. 5. Диаграммы влияния вкладов заместителей:
а) -ОН, б) -СООН, в) -ОН, -NO₂, г) -Cl на растворимость исследуемых соединений.

На следующем этапе работы была построена модель, в которой температура была задействована непосредственно как параметр (выборка 3). Построение модели В (см. табл. 1), в которой температура была включена как параметр в виде $e^{-\frac{1}{T}}$, в соответствии с уравнением Шредера [10], дало нам возможность вычислить вклад температуры в растворимость.

Вид зависимости предсказанных и наблюдаемых значений растворимости по модели В представлен на рис. 6, а относительное влияние некоторых физико-химических факторов на изучаемое свойство в рамках этой модели – на рис. 7.

Как и следовало ожидать (см. рис. 7), температура значительно влияет на растворимость веществ в воде (вклад 30 %). Также, как и для моделей К20, К30, К40, для модели В наибольшее влияние оказывают электростатические факторы и липофильность (31 % и 12 %, соответственно). Кроме того, заметное влияние оказывают ван-дер-ваальсовы взаимодействия (15 %).

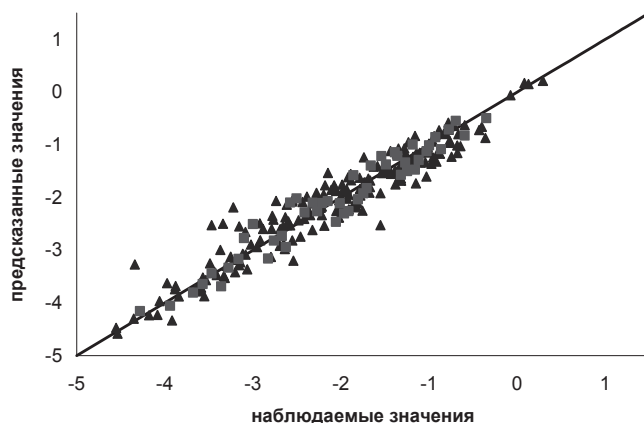


Рис. 6. Зависимость предсказанных и наблюдаемых значений $LgSw$ для модели В, где треугольниками отмечены данные из обучающей выборки, а квадратами отмечены данные из тестовой выборки.

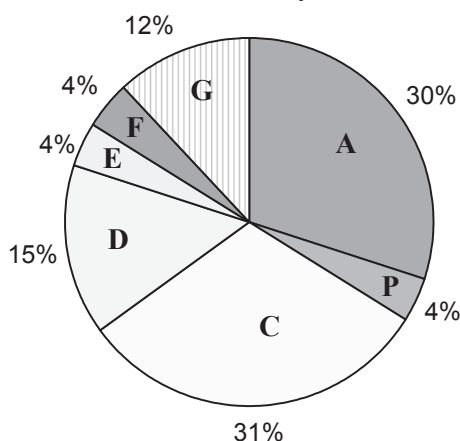


Рис.7 Относительное влияние некоторых физико-химических факторов на $LgSw$ для модели В, где А – температура, Р – поляризуемость, С – электростатика, D – ван-дер-ваальсовое притяжение, Е – способность атома выступать в роли донора или акцептора водородной связи, F – тип атома, G – липофильность.

Заключение

Таким образом, были получены адекватные 2D-QSPR модели, описывающие влияние структурных факторов на растворимость в воде разнообразных органических соединений при различных температурах. Основное влияние на растворимость в воде оказывают частичные заряды на атомах и липофильность фрагментов молекулы. Показано, что вклады структурных факторов мало меняются в диапазоне температур 20 – 40 °C .

Для производных бензола вклад заместителей в водную растворимость существенно неаддитивен. Направление влияния заместителя на растворимость соединения, главным образом, определяется способностью заместителя образовывать водородные связи. Нет однозначного влияния электронных эффектов заместителей в бензольном ядре на их вклад в растворимость.

Для QSPR модели, что непосредственно включает температуру как параметр, обнаружено, что ее относительный вклад в растворимость весьма существенен (примерно 30 %).

Данная работа является первым этапом широкомасштабных исследований. Авторы планируют существенно увеличить объем и структурное разнообразие обучающих выборок и, по возможности, расширить температурный диапазон. Конечным результатом этого цикла исследований будет экспертная система для внеэкспериментального скрининга растворимости в воде различных органических соединений.

Стаття надійшла до редакції 12.03.12

Список использованной литературы

1. Аксельруд Г. А., Молчанов А. Д. Растворение твердых веществ – М.: Химия, 1977. – 272 с.
2. Yalkovsky S. H., Yan H., Jain P. Handbook of aqueous solubility data – second ed. – Boca Raton – 2010. – P. 1608.
3. Kuz'min V. E., Artemenko A. G., Muratov E. N. Hierarchical QSAR Technology on the Basis of Simplex Representation of Molecular Structure // J. Comput.-Aided Mol. Des. – 2008. – Vol. 22 – P. 403–421
4. Kuz'min V. E., Muratov E. N., Artemenko E. N., Gorb L. G., Qasim M., Leszczynski J. The Effect of Nitroaromatics' Composition on Their Toxicity in Vivo: Novel, Efficient Non-Additive 1D QSAR Analysis // Chemosphere – 2008 – Vol. 72 – P. 1373–1380.
5. Jolly W. L., Perry W. B. Estimation of atomic charges by an electronegativity equalization procedure calibration with core binding energies // J. Am. Chem. Soc. – 1973. – Vol. 95. – P. 5442–5450.
6. Wang R., Fu Y., Lai L. A new atom-additive method for calculating partition coefficients // J. Chem. Inf. Comput. Sci. -1997.-Vol.37.-P.615-621.
7. Иоффе Б. В. Рефрактометрические методы химии – Ленинград: Химия, 1983. – 350 с.
8. Rännar S., Lindgren F., Geladi P., Wold S. A PLS Kernel Algorithm for Data Sets with Many Variables and Fewer objects. Part 1: Theory and Algorithm // J. Chemometrics. – 1994. – Vol. 8. – P. 111–125.
9. Rogers D., Hopfinger A. J. Application of Genetic Function Approximation to Quantitative Structure-Activity Relationships and Quantitative Structure-Property Relationships // J. Chem. Inf. Comp. Sci. – 1994. – Vol. 34 – P. 854–866.
10. Уэйлес С. Фазовые равновесия в химической технологии : Т. 2. Пер. с англ. – М.: Мир, 1989. – 360 с.

**К. О. Кліменко¹, Л. М. Огніченко², В. Є. Кузьмін^{1,2}, А. Г. Артеменко²,
Л. Г. Горб³**

¹ Одеський національний університет імені І. І. Мечникова, Україна, Одеса, 65052, вул. Дворянська 2

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

³ Інститут молекулярної біології та генетики НАН України, Україна, Київ, 03143, вул. Заболотного 150, e-mail: lgorb@icnanotox.org

QSPR АНАЛІЗ ТЕМПЕРАТУРНОЇ ЗАЛЕЖНОСТІ РОЗЧИННОСТІ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК У ВОДІ

Резюме

Створено 2D-QSPR моделі для прогнозування розчинності органічних сполук у воді при різних температурах. Проаналізовано вклади у розчинність різних структурних факторів, зокрема, визначено вклад замісників у бензеновому кільці. Створена адекватна модель, яка дає можливість оцінити вплив температури на розчинності різноманітних сполук у воді.

Ключові слова: водна розчинність, молекулярні симплекси, QSPR, температурна залежність розчинності.

**К. А. Klimenko¹, L. N. Ognichenko², V. E. Kuz'min^{1,2}, A. G. Artemenko²,
L. G. Gorb²**

QSPR ANALYSIS OF TEMPERATURE RELATED AQUEOUS SOLUBILITY OF ORGANIC COMPOUNDS

¹ I. I. Mechnikov National University, Dvorianskaya 2, Odessa 65026, Ukraine.

² Laboratory of Theoretical Chemistry, Department of Molecular Structure, A. V. Bogatsky Physical-Chemical Institute National Academy of Sciences of Ukraine, Lustdorfskaya Doroga 86, Odessa 65080, Ukraine, e-mail: ognichenko@mail.ru

³ Institute of Molecular Biology and Genetics National Academy of Sciences of Ukraine, 150, Zabolotnogo Str, Kyiv-143, 03680, Ukraine, e-mail: lgorb@icnanotox.org

Summary

2D-QSPR models were developed in order to predict aqueous solubility of organic compounds at different temperatures. Impact of various structure features was analyzed and benzene residues contribution to solubility was defined. A reliable model which allows to assess temperature influence on forming compounds solubility was developed.

Key words: aqueous solubility, molecular simplex, QSPR, temperature dependence of solubility

УДК 615.838.7.073.074:551.468.4(477.74)

**О. М. Нікіпелова, А. В. Мокієнко, Л. Б. Солодова, Ж. М. Боровська,
О. А. Ціома, Х. О. Коєва, М. В. Шевченко**

Державна установа «Український науково-дослідний інститут медичної реабілітації та курортології Міністерства охорони здоров'я України»,
Український державний центр стандартизації і контролю якості природних і преформованих засобів,
Лермонтовський пров., 6, м. Одеса, 65014, Україна
e-mail: mrik@kurort.odessa.net

ХАРАКТЕРИСТИКА ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПЕЛОЇДІВ ПРИЧОРНОМОРСЬКИХ ЛИМАНІВ

Вивчені основні фізико-хімічні властивості, склад ропи та розчинів лікувальних грязей (пелоїдів) причорноморських лиманів (Шаболатського / Будацького / , Хаджибейського, Куяльницького та Бурнас). Підтверджено їх відповідність вимогам, які висуваються до пелоїдів.

Ключові слова: лимани, пелоїди, фізико-хімічні властивості.

Бальнеогрязьові родовища мулових пелоїдів і ропи приморських озер є складними динамічними екосистемами, що формувалися в післяльодовиковий геологічний період в умовах трансгресії Чорного моря [1]. Протягом усього часу свого розвитку ці гідрогеологічні структури зазнають і продовжують зазнавати екзогенний вплив різних факторів, які є домінуючими при формуванні гідрологічного і гідрохімічного режиму солоних водойм.

Систематичне комплексне вивчення, аналіз і прогноз, технологічне регулювання перерахованих вище факторів, що дозволяє інтегровано оцінити режимоформуючі параметри і якість ресурсів конкретної бальнеогрязьової екосистеми, можна класифікувати як моніторинг родовищ природних лікувальних ресурсів [2].

Слід зазначити, що остання оцінка фізико-хімічних властивостей пелоїдів деяких причорноморських лиманів (Куяльницького, Хаджибейського, Тілігульського, Шаболатського /Будацького/) проводилась у 1980 – 1990 рр. [3, 4]. Дана робота є логічним продовженням досліджень, розпочатих у 2010 р., коли виконано першу спробу комплексної фізико-хімічної та санітарно-хімічної оцінки пелоїдів Шаболатського (Будацького) лиману [5].

Враховуючи зазначене, мета роботи полягала в характеристиці сучасного стану пелоїдів причорноморських лиманів (Шаболатського /Будацького/, Хаджибейського, Куяльницького та Бурнас) на основі визначення фізико-хімічних властивостей.

Матеріали і методи дослідження

Об'єкт досліджень – пелоїди причорноморських лиманів (Шаболатського /Будацького/, Хаджибейського, Куяльницького та Бурнас) (далі лимани).

Проби пелоїдів відібрано під час експедиційних виїздів на лимани: Шаболатський (Будацький) лиман (червень – вересень, щомісячно, 2010 р.; березень, квітень, липень, вересень, 2011 р.) – у 3-х точках (рис.); лиман Бурнас – червень

2011 р. – у 4-х точках; Куяльницький та Хаджибейський лимани – серпень 2011 р. у 1-й точці; загалом 30 проб;

Комплекс фізико-хімічних досліджень пелоїдів лиманів включав наступне:

- визначення основних фізико-хімічних властивостей пелоїдних систем (рН, Eh, масова частка вологи, об'ємна вага, теплоємність, напруга зсуву, липкість, засміченість частками діаметром більше $0,25 \cdot 10^{-3}$ м, $C_{\text{орг}}$, вміст H_2S);

- рН, Eh, макросклад розчинну пелоїдів та ропи.

При визначенні фізико-хімічних властивостей пелоїдів використовували методики, викладені у посібнику [6].



Рис. Точки відбору проб ропи та пелоїдів:
№ 1 – Шаболатський лиман, точки № 2, 3 –
Будакський лиман

Результати дослідження

Відкладення пелоїдів Шаболатського (Будакського) лиману представлено мулами хорошої липкості, з запахом сірководню.

Основні фізико-хімічні властивості пелоїдів Шаболатського (Будакського) лиману наступні (табл. 1). Значення рН пелоїдів коливається в межах 7,15 – 7,35 од. рН, тобто характеризується нейтральною – слабколужною реакцією. Від'ємні значення Eh (від -200 до -320 мВ) свідчать про наявність окиснювальних процесів у осадах. Вміст сірководню коливається в межах 0,021 – 0,072 мг/дм³. Значення масової частки вологи знаходяться в межах, допустимих для мулових сульфідних систем (25 – 67 %). В пелоїдах відмічається пряма кореляційна залежність між масовою часткою вологи та теплоємністю пелоїдів. Значення об'ємної ваги пелоїдів, яка виражається «невпорядкованістю» укладки зерен осаду, знаходяться в межах 1,24 (т.2) – 1,84 (т.3). Величина напруги зсуву обезводненого осадового матеріалу залежить від сил молекулярного притягання, які виникають між молекулами води і частинками осаду, з однієї сторони, та молекулами води і поверхнею тіла, яка стикається з пелоїдами, з другої. Значення напруги зсуву пелоїдів коливаються від 367,87 (т.2) до 735,75 Па (т.1). Пластично-в'язкі властивості пелоїдів визначаються липкістю, значення якої в досліджених пелоїдах знаходяться в межах 735,92 (т.3) – 1110,83 Па (т.1,2). За вмістом часток діаметром $> 0,25 \cdot 10^{-3}$ м досліджені проби (за винятком пелоїдів т.1, відбір у вересні 2011 р.) не відповідають вимогам, які висуваються до пелоїдів (не більше 3 %), їх кількість складає 4,96 (т.1) – 28,69 % (т.3). Загальний вміст органічних речовин коливається від 0,45 (т.3) до 3,27 % (т.2).

Таким чином, досліджені мулові сульфідні пелоїди Шаболатського (Будакського) лиману за своїми фізико – хімічними властивостями відповідають

Таблиця 1
Основні фізико-хімічні показники ґрунтів Шаболагського (Будацького) лиману

Точка відбору проб	Дата відбору	pH, од. pH	Eh, мВ	Масова частка вологи, %	Об'єм на вага	Напруження, Па	Липкість, Па	Питома теплоємність, кДж/(кг • К)	Вміст Н ₂ S, мг/дм ³	Засміченість частками, Ø > 0,25 • 10 ⁻³ м	С орг п/с зразок, %
т.1	03.2011	7,20	-220	58,84	1,34	649,91	1110,83	2,81	0,033	8,52	2,32
т.2	03.2011	7,15	-220	56,01	1,36	674,44	1110,83	2,72	0,021	7,11	1,93
т.3	03.2011	7,35	-200	35,82	1,62	490,50	1110,83	2,04	0,022	27,74	0,88
т.1	04.2011	7,25	-280	60,48	1,33	735,75	971,97	2,86	0,030	4,96	2,15
т.2	04.2011	7,20	-250	52,37	1,33	674,44	971,97	2,59	0,022	6,47	1,40
т.3	04.2011	7,25	-220	24,87	1,84	490,50	735,92	1,67	0,024	28,69	0,45
т.1	07.2011	7,30	-250	59,93	1,30	490,50	791,46	2,85	0,037	5,66	1,95
т.2	07.2011	7,20	-220	56,51	1,31	576,34	930,32	2,73	0,020	6,84	1,73
т.3	07.2011	7,25	-260	55,05	1,37	674,44	1041,40	2,68	0,042	10,47	1,77
т.1	09.2011	7,30	-260	58,98	1,28	551,81	902,55	2,82	0,054	2,07	2,98
т.2	09.2011	7,32	-320	66,88	1,24	367,87	944,20	3,08	0,072	6,37	3,27
т.3	09.2011	7,35	-320	55,23	1,36	551,81	1110,82	2,69	0,046	7,13	2,76

вимогам [7], що висувуються до пелоїдів, за винятком засміченості частками діаметром більше $0,25 \cdot 10^{-3}$ м.

Основні фізико-хімічні властивості пелоїдів лиманів Куяльницького, Хаджибейського та Бурнас наступні (табл. 2). Значення рН пелоїдів Куяльницького лиману – 6,70 од. рН (слабокисла реакція), Хаджибейського лиману – 7,70 од. рН (слабколужна реакція), лиману Бурнас коливається в межах 7,40 – 7,75 од. рН, тобто характеризується слабколужною реакцією. Від'ємні значення Eh свідчать про наявність окиснювальних процесів у осадах всіх лиманів. Найбільший вміст сірководню виявлено в пелоїдах Хаджибейського ($0,18 \text{ мг/дм}^3$) та Куяльницького ($0,14 \text{ мг/дм}^3$) лиманів. Вміст сірководню в пелоїдах лиману Бурнас значно нижчий і коливається в межах $0,036$ (т.4) – $0,097$ (т.1) мг/дм^3 . Значення масової частки волоgi знаходяться в межах допустимих для мулових сульфідних систем (29 – 36 %).

Таблиця 2

Основні фізико-хімічні властивості пелоїдів Куяльницького, Хаджибейського та лиману Бурнас

Назва родовища	рН, од. рН	Eh, mV	Масова частка волоgi, %	Об'ємна вага	Напруга зсуву, Па	Липкість, Па	Питома теплоємність, кДж/(кг·К)	Вміст H_2S , мг/дм^3	Засміченість частками, $\varnothing > 0,25 \cdot 10^{-3}$ м	С орг реч, % зразок, %
Лиман Бурнас т.1	7,75	-260	33,00	1,67	429,19	971,97	1,94	0,097	2,34	0,33
т.2	7,45	-280	28,90	1,71	429,19	902,55	1,81	0,037	3,71	0,37
т.3	7,40	-290	35,96	1,65	429,19	971,97	2,04	0,087	1,78	0,52
т.4	7,65	-200	30,10	1,74	490,50	971,99	1,85	0,036	4,49	0,33
Куяльницький лиман	6,70	-250	35,05	1,63	735,75	902,55	2,01	0,12	3,01	0,98
Хаджибейський лиман	7,70	-300	29,35	1,75	429,19	930,32	1,82	0,14	3,56	0,26

В пелоїдах відмічається пряма кореляційна залежність між масовою часткою волоgi та теплоємністю пелоїдів. Величина напруги зсуву найбільша у пелоїдів Куяльницького лиману – 735,75 Па. В усіх пробах пелоїдів лиману Бурнас та Хаджибейського лиману цей показник знаходиться в межах від 429,19 до 490,50 Па (т.4 лиману Бурнас). Найбільшими значеннями липкості характеризуються пелоїди лиману Бурнас – 971,97 Па (т.1,3,4), значення цього показника для пелоїдів Куяльницького лиману складає 902,55 Па. За вмістом часток діаметром більше $0,25 \cdot 10^{-3}$ м пелоїди т.1,3 лиману Бурнас та Куяльницького лиману відповідають вимогам, які висувуються до пелоїдів (не більше 3 %), для т.2,4 лиману Бурнас та Хаджибейського лиману їх вміст дещо перевищує це значення і складає 3,56 (Хаджибейський лиман) – 4,49 % (т.4 лиману Бурнас). Загальний вміст органічних речовин є найбільшим в пелоїдах Куяльницького лиману – 0,98 %, найменшим – в

пелоїдах Хаджибейського лиману – 0,26 %, а в осадах лиману Бурнас коливається від 0,33 % (т.1,4) до 0,52 % (т.3).

Таким чином, досліджені мулові сульфідні пелоїди лиманів Куяльницького, Хаджибейського та Бурнас за своїми фізико-хімічними властивостями відповідають вимогам, що висуваються до пелоїдів.

За хімічним складом розчини пелоїдів Шаболатського (Будакського) лиману відносяться до хлоридного натрієвого типу з загальною мінералізацією у Шаболатському лимані (т.1) 15,0 – 19,9 г/дм³, у Будакському лимані 16,0 – 19,1 г/дм³ (т.2) та 14,3 – 18,2 г/дм³ (т.3).

Проби, що відбирались в різних точках акваторії лиману, показали коливання величин окремих компонентів. Це може бути пов'язане з нерівномірністю перемішування вод, неоднаковим надходженням стоків до лиману матеріалу, а також різною інтенсивністю взаємодії пелоїдів з компонентами водної маси.

Розчин пелоїдів представляє собою метаморфовану воду лиману, яка змінила свій склад під впливом ряду біохімічних та фізико-хімічних параметрів. Звичайно, склад рідкої частини пелоїдів відповідає напряду інтенсивності процесів, які в них проходять. Велике значення для хімічного складу розчину пелоїдів мають характер взаємодії між твердою і рідкою фазами осаду, а також вміст і склад в них органічної речовини, окремих компонентів фаз в середовищі пелоїдів.

рН розчинів пелоїдів коливається від 6,50 до 7,45 од. рН. Різницю у рН відкладень пелоїдів та віджатих з них розчинів можна пояснити, виходячи із особливостей мінерального та гранулометричного складу осадів. Відомо, що дисперсні частинки глинистих мінералів добре адсорбують катіони із розчинів. У випадку зв'язування іонів водню поверхнею дисперсних мінеральних часток поверхні осаду значення рН пелоїдів буде дещо менше, ніж рН розчину.

Невеликі додатні значення окиснювально-відновного потенціалу розчину від (+140 мВ до + 180 мВ) свідчать про наявність слабких окиснювальних процесів. Це пояснюється тим, що при одержанні розчину останній знаходився в контакт з киснем повітря.

Вміст гідрокарбонатів у катіонному складі ропи Шаболатського лиману не виходить за межі 0,27 г/дм³. У розчині пелоїдів концентрація іонів HCO_3^- значно вища і досягає 1,83 г/дм³ (т.3). Умови взаємодії розчинів з твердою фазою пелоїдів в значній мірі залежать від їх дисперсності, від природи сполук, які приймають участь у процесах. Ріст вмісту гідрокарбонатів у складі розчинів може частково бути пов'язаним з переходом карбонатів лиманної ропи в умовах осаду у гідрокарбонати.

Коливання у вмісті хлорид-іонів не виходить за межі 6,56 – 7,81 г/дм³ у ропі та 7,45 (т.3) – 10,42 г/дм³ (т.1) у розчині пелоїдів і можуть бути викликані тим, що лиман неглибокий, і в ньому особливо сильно проявляється вітрове перемішування, не виключений і вплив стоку з прилеглої території.

Сульфати, що входять до складу ропи та розчинів пелоїдів, знаходяться у рухомій рівновазі з сульфатами твердої фази. Концентрація сульфатів у ропі (1,03 – 1,18 г/дм³) виявилась нижчою, ніж в розчині пелоїдів (до 2,23 г/дм³, т.2), очевидно, за рахунок сульфатредукції. Сульфати можуть поступати до осадів не тільки за рахунок води лиману, але і привноситись у складі зависі. Сульфати, які привносяться з завислим матеріалом, можуть бути як теригенного, так частково і біологічного походження: перші поступають в результаті руйнування карбонатних порід берегів, а другі привносяться, головним чином, у вигляді найдрібніших черепашок.

У розчині пелоїдів відмічається більш високий вміст іонів Na^+ та K^+ та загальна мінералізація. Так, загальна мінералізація розчину пелоїдів складає 14,3 (т.3) – 19,9 г/дм³ (т.1), а ропи лиману 12,32 (т.2) – 14,59 г/дм³ (т.3).

Вивчення хімічного складу розчинів пелоїдів Куяльницького, Хаджибейського лиманів та лиману Бурнас показало наступні результати. Найвищу мінералізацію має розчин пелоїдів Куяльницького лиману (248,0 г/дм³), мінералізація розчинів пелоїдів лиману Бурнас знаходиться в межах 38,8 – 44,3 г/дм³, а мінералізація розчину пелоїдів Хаджибейського лиману складає лише 7,0 г/дм³. Загальною закономірністю є більш високі значення мінералізації розчинів пелоїдів у порівнянні із значеннями мінералізації ропи відповідного лиману. Розчини пелоїдів Куяльницького та Хаджибейського лиманів відносяться до хлоридного магнієво-натрієвого типу, а лиману Бурнас – до хлоридного натрієвого типу.

Хоча при порівнянні ропи та розчину пелоїдів виявлено відмінності у кількісному вмісті окремих компонентів, але у якісному відношенні вони характеризуються однаковим або подібним хімічним складом.

При вивченні хімічного складу мулових пелоїдів велике значення має порівняльне вивчення складу ропи та розчину пелоїдів, особливо у відкладеннях з вмістом сірководню. В цих водоймищах розчини пелоїдів дещо відрізняються від ропи, як у відношенні катіонного і аніонного складу, так і в реакції середовища. Ці зміни відбуваються в результаті цілого ряду процесів, із яких найбільш істотне значення мають процеси сульфатредукції, які протікають в анаеробних умовах.

Таким чином, досліджені мулові сульфідні осади причорноморських лиманів за своїми фізико-хімічними властивостями відповідають вимогам, що висуваються до пелоїдів, причому ропа та розчин пелоїдів за хімічною суттю не є індиферентними.

Література

1. Сорбей В. Ф. Современный мониторинг месторождений лечебных грязей и рапы / В. Ф. Сорбей, В. А. Хохлов // Вестник физиотерапии и курортологии. – 2004. – № 2. – С. 123.
2. Бабов К. Д. Многомерный подход к оценке экологического состояния природных лечебных ресурсов в свете закона Украины «О курортах» / К. Д. Бабов, С. И. Николенко, Е. М. Никипелова, А. В. Новодран // Екологічні проблеми Чорного моря: Зб. наук ст. ОЦНТІ – Одеса. – С. 19 – 22.
3. Оценить последствия антропогенного воздействия на лечебные качества илов и рапы водоемов юга Украины (Куяльницкого, Хаджибейского, Тилигульского лиманов, Сивашского залива и озера Чокрак) как наиболее перспективных для курортного использования и разработать рекомендации по их охране (Заключительный отчет) / № ГР 21387635 / инвентарный № 04352398786 // Одесса, 1990. – 156 с.
4. Детальная разведка иловых грязей Шаболатского лимана и их бальнеологическая оценка (Одесская обл.) (Заключительный отчет). – Одесский научно-исследовательский институт курортологии / № ГР 81010902 / инвентарный № 02820073425 // Одесса, 1982. – 103 с.
5. Нікіпелова О. М. Характеристика фізико-хімічних властивостей, показників екологічного стану пелоїдів Шаболатського (Будакського) лиману / О. М. Нікіпелова, А. В. Мокієнко, Л. Б. Солодова // Труды Одесского политехнического университета. – 2011. – Вып. 1(35). – С. 211–217.
6. Нікіпелова О. М. Посібник з методів контролю пелоїдів та препаратів на їх основі. Ч. 1. Фізико-хімічні дослідження / О. М. Нікіпелова, Л. Б. Солодова // Одеса: Українська видавнича спілка ім. Юрія Липи, 2008. – 100 с.
7. Рудько Г.І. Інструкція із застосування класифікації запасів і ресурсів корисних копалин державного фонду надір до родовищ лікувальних грязей / Рудько Г.І., Митько О. П., Ловінюков В.І. [та ін.] // Київ, 2005. – 60 с.

Стаття надійшла до редакції 14.04.12

Е. М. Никипелова, А. В. Мокиенко, Л. Б. Солодова, Ж. Н. Боровская,

Е. А. Циома, К. А. Коева, М. В. Шевченко

Государственное учреждение «Украинский научно-исследовательский институт медицинской реабилитации и курортологии Министерства здравоохранения Украины», Украинский государственный центр стандартизации и контроля качества природных и преформированных средств
Лермонтовский переулок, 6, г. Одесса, 65014, Украина,
e-mail: mrik@kurort.odessa.net

ХАРАКТЕРИСТИКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПЕЛОИДОВ ПРИЧЕРНОМОРСКИХ ЛИМАНОВ

Резюме

Представлены основные физико-химические свойства, состав рапы и растворов лечебных грязей (пелоидов) причерноморских лиманов (Шаболатского /Будакского/, Хаджибейского, Куяльницкого и Бурнас). Подтверждено их соответствие требованиям, предъявляемым к пелоидам.

Ключевые слова: лиманы, пелоиды, физико-химические свойства

E. M. Nikipelova, A. V. Mokiyenko, L. B. Solodova, Z. N. Borovskaya,

H. A. Tsioma, K. A. Koyeva, M. V. Shevchenko

State institution «Ukrainian Scientific research Institute of Medical Rehabilitation and Resort Therapy Ministry of Health of Ukraine»,
The Ukrainian state centre of standardization and quality assurance natural and performing means
Lermontovskiy Lane, 6, Odessa, 65014, Ukraine,
e-mail: mrik@kurort.odessa.net

DESCRIPTION OF PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES OF MUDS OF PRICHERNOMORSKI ESTUARIES

Summary

Description of physical and chemical properties of muds of prichernomorski estuaries (Shabolatsky /Budaksky/, Khadzhibeysky, Kuyalnitsky, Burnas) is presented. Their conformity to the requirements shown to muds is confirmed.

Keywords: estuaries, muds, physical and chemical properties.

УДК 546.224-31:547.327

Р. Е. Хома^{1,2}¹ Физико-химический институт защиты окружающей среды и человека
ул. Преображенская, 3, Одесса, Украина, 65082² Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова,
ул. Дворянская, 2, Одесса, Украина, 65082; email: rek@onu.edu.ua**СОСТАВ И ОТНОСИТЕЛЬНАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ
ПРОДУКТОВ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМАХ
«ОКСИД СЕРЫ (IV) – АМИД – ВОДА»**

Методом pH- и редоксметрического титрования изучено взаимодействие в системах «оксид серы (IV) – амид – вода». Установлено образование молекулярных и анионных комплексов. Показана зависимость устойчивости образуемых соединений от их электронных характеристик.

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

Настоящая работа является продолжением систематических исследований в области разработки теоретических основ процессов улавливания кислых газов, в том числе оксида серы (IV), N,O-содержащими органическими основаниями [1-3]. Ранее была изучена сорбция SO₂ водными растворами амидов, преимущественно карбамида и его N-замещенных производных [4-7], установлено влияние N-алкилирования на состав и свойства соответствующих продуктов взаимодействия. Следует отметить, что изученные в [4-7] амиды включают только один алкиламид (ацетамид) и его N,N-диметилпроизводное; данные по взаимодействию SO₂ с водными растворами диамидов дикарбоновых кислот и их производных, а также тиоамидов в литературе отсутствуют.

Целью настоящей работы является установления влияния строения алкиламидного лиганда, а также перехода от амидной к тиоамидной функции на состав и относительную устойчивость продуктов взаимодействия оксида серы (IV) с водными растворами моно- и диамидов карбоновых кислот (пропионамид, капролактам, малондиамид, N,N'-диметилмалондиамид) и тиокарбамидом. В качестве методов исследования использованы методы pH- и редоксметрического титрования, ранее [5] успешно применявшиеся для установления компонентного состава систем «оксид серы (IV) – амид – вода» и расчета констант образования комплексов.

Методика проведения эксперимента подробно описана в работах [5, 6].

Для установления характера взаимодействия SO₂ с водным раствором тиокарбамида были проведены pH- и редоксметрическое титрование 0,1 М водного раствора тиокарбамида газообразным оксидом серы (IV) при 273 и 293 К (рис. 1, 2).

Из хода редоксметрических кривых (рис. 1б) и зависимостей типа $E = f(pH)$ (рис. 2) следует, что соотношение SO₂ : тиокарбамид в образуемых соединениях равно 1:2, 1:1, 3:2 при 273 К и 1:4, 1:2, 1:1 при 293 К, что, в частности, согласуется с данными [7, 8].

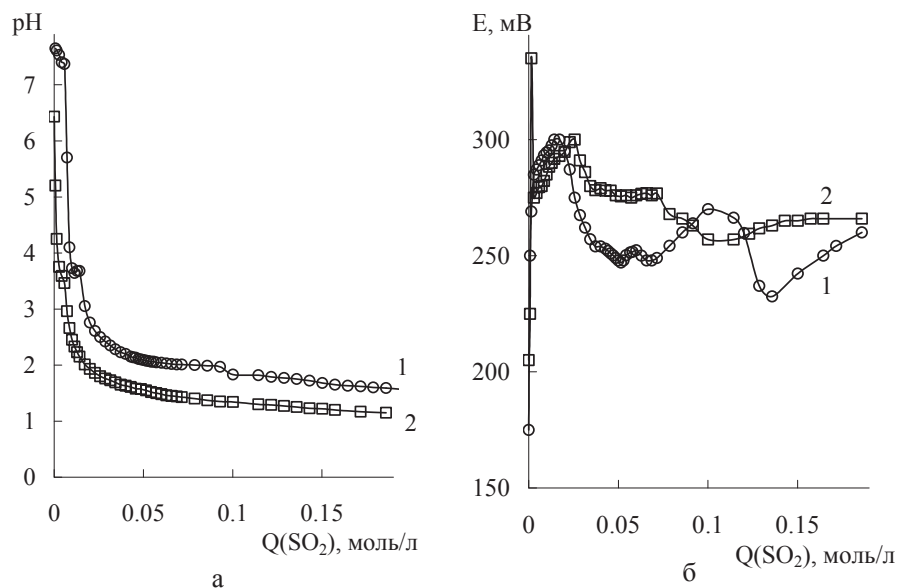


Рис. 1. pH-метрические (а) и редоксметрические (б) кривые титрования 0,1 М раствора тиокарбамида газообразным SO_2 при 273 (1) и 293 К (2).

На рис. 3 представлены данные pH-метрического титрования газообразным SO_2 водных 0,10 М растворов малондиамида, N,N'-диметилмалондиамида, пропионамида и капролактама при 293 К.

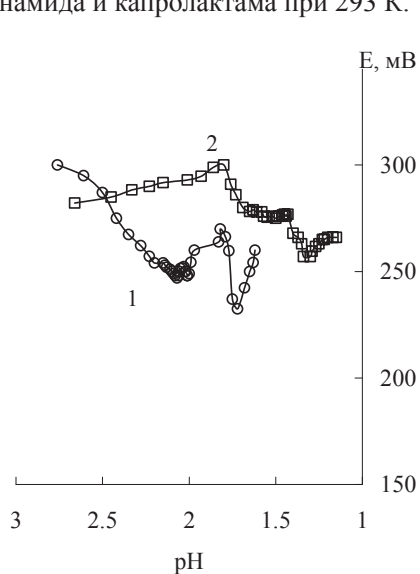


Рис. 2. Зависимость потенциала платинового электрода от pH 0,1 М раствора тиокарбамида, который содержит SO_2 при 273 (1) и 293 К (2).

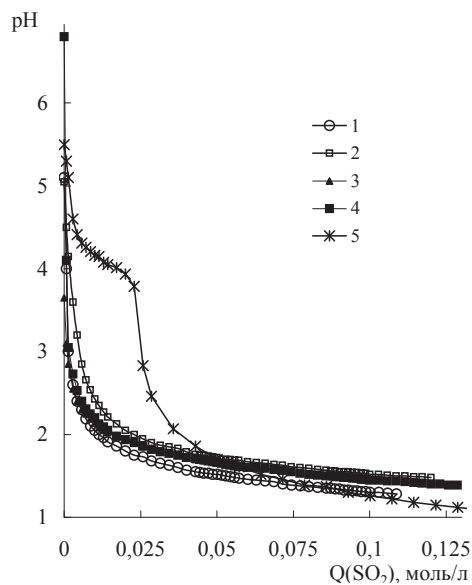
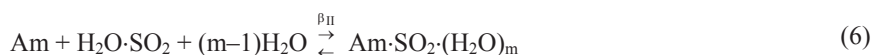


Рис. 3. pH-метрические кривые титрования воды (5) [5], 0,10 М водных растворов малондиамида (1) N,N'-диметилмалондиамида (2), пропионамида (3) и капролактама (4) газообразным SO_2 при 293 К.

Более высокие значения pH растворов «оксид серы (IV) – амид – вода», по сравнению с растворами «SO₂ – H₂O» при одном и том же содержании SO₂, указывают, согласно [5, 6], что в первых растворах протекают реакции (1-6) с образованием молекулярных комплексов состава Am₂·SO₂·(H₂O)_n (I) и Am·SO₂·(H₂O)_m (II).



О связывании тиокарбамида, малондиамида, N,N'-диметилмалондиамида, пропионамида и капролактама (рис. 1б, 3) в анионные соединения III и IV, как и в случае других ациклических амидов [5-7, 9] (формамид, диметилформамид, ацетамид, диметилацетамид, карбамид, тетраметилкарбамид, трет-бутилкарбамид и биурет), свидетельствуют меньшие значения pH растворов «SO₂ – Am – H₂O», по сравнению с растворами «SO₂ – H₂O» с тем же содержанием SO₂ при Q_{SO₂} ≤ 0,05 моль/л (рис. 1б). 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 [10] выше, чем их способность к протонированию.



Тиокарбамид, малондиамид, N,N'-диметилмалондиамид, пропионамид и капролактан, подобно амидам, исследованным в работах [5–7], с оксидом серы (IV) в водных растворах при 0,05 < Q_{SO₂} < 0,10 моль/л (рис. 1б, 3) образуют молекулярные комплексы состава II. Образование молекулярных комплексов состава I не наблюдается.

Расчет равновесий в указанных системах осуществлен, как описано в [5, 6]. На основании полученных данных были построены диаграммы компонентного состава изученных систем, например, содержащей малондиамид (рис. 4).

Как следует из рис. 4, с увеличением (вплоть до 0,05 моль/л), сопровождающим ростом кислотности системы (рис. 3), наблюдается увеличение мольных долей SO₂·H₂O относительно общего содержания серы (кривая 2) от ~0,11 до ~0,55 и соединения III относительно общего содержания азота (кривая 7) от ~0,12 до ~0,36 за счет связывания свободного малондиамида (кривая 6). Параллельно происходит уменьшение мольной доли комплекса III относительно общего содержания серы

(кривая 4) от $\sim 0,89$ до $0,34$. При этом суммарное накопление форм и (кривые 1, 3) относительно общего содержания серы достигает $0,04$ и $0,08$, соответственно, при $\text{pH} = 1,50$. Дальнейшее увеличение (от $0,06$ до $0,10$ моль/л) сопровождается образованием комплекса II (кривые 5, 8) за счет разрушения соединения III (кривые 4, 7) и связывания свободного малондиамида (кривая 6). Параллельно происходит уменьшение мольной доли $\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (кривая 2) и накопление (кривая 3). Суммарное содержание закомплексованного малондиамида в виде II (кривая 8) достигает своего максимального значения при $Q = 0,10$ моль/л ($\sim 0,26$).

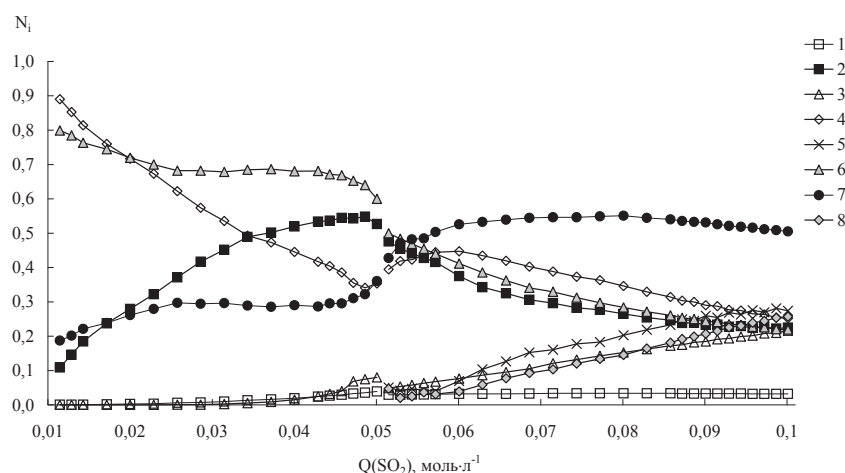


Рис. 4. Диаграммы долевого распределения различных форм в системе « $\text{SO}_2 - \text{H}_2\text{NC}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{NH}_2 - \text{H}_2\text{O}$ » в зависимости от при 293 К (6). N – мольная доля (1), $\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (2), (3), $\text{H}_2\text{NC}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{NH}_2$ (6), комплексов II (5, 8) и III (4, 7), относительно общего содержания серы (1–5) и азота (6–8).

В результате обработки экспериментальных данных рассчитаны концентрационные константы $\beta_{\text{II}} - \beta_{\text{IV}}$ для указанных амидов. Зависимость концентрационных констант комплексообразования от общего содержания оксида серы (IV) имеет прямолинейный характер (подобно представленному в [5]) и описывается уравнением вида (9), параметры которого приведены в табл. 1.

$$\text{p}\beta_i = A_i + B_i Q_{\text{SO}_2} \quad (9)$$

Значение константы устойчивости соединения (II) при 293 К для тиокарбамида ($\text{p}\beta_{\text{II}} = -1,42$) больше чем на порядок ниже, чем для карбамида ($\text{p}\beta_{\text{II}} = -2,71$) [5, 6]. Значения $\text{p}\beta_{\text{III}}$ и $\text{p}\beta_{\text{IV}}$ для тиокарбамида численно равны $-3,92$ и $-6,90$ и не сильно отличаются от значений констант устойчивости анионных соединений с карбамидом ($\text{p}\beta_{\text{III}} = -3,32$; $\text{p}\beta_{\text{IV}} = -6,02$).

N, N' -диметилирование малондиамида приводит к понижению устойчивости образующихся анионных комплексов и упрочнению молекулярных (табл. 1), тогда так в случае с карбамидом [6] наблюдается упрочнение анионных и ослабление молекулярных комплексов.

Таблица 1

Значения параметров в уравнении (9)

комплекс i	Am	A_i	B_i	R^2	n
Q_{SO_2} 0,02-0,05 моль/л; 293 К					
III	тиокарбамид	-5,54	101,6	0,971	11
IV	тиокарбамид	-10,27	215,3	0,985	11
III	пропионамид	-6,72	207,4	0,985	14
IV	пропионамид	-11,59	355,2	0,997	14
III	капролакта́м	-6,39	186,4	0,995	14
IV	капролакта́м	-11,39	342,86	0,998	14
III	малонамид	-7,24	154,2	0,991	14
IV	малонамид	-13,5	315,8	0,995	14
III	N,N'-диметилмалонамид	-5,33	160,2	0,983	11
IV	N,N'-диметилмалонамид	-9,47	292,4	0,994	11
Q_{SO_2} 0,05-0,10 моль/л; 293 К					
II	тиокарбамид	1,43	-55,84	0,937	10
II	пропионамид	-0,07	-53,30	0,983	24
II	капролакта́м	-1,02	-26,82	0,985	17
II	малонамид	0,48	-37,90	0,977	17
II	N,N'-диметилмалонамид	-0,95	-37,19	0,973	20

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 [11].


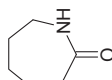
В системах « $SO_2 - Am - H_2O$ » при $Q_{SO_2} \rightarrow 0$ величина ионной силы также стремится к нулю, поскольку амиды – неэлектролиты [12], а для уравнения (9) при этих условиях величина A_i будет условно отвечать термодинамической константе комплексообразования β_i^T .

Константа A_{II} в уравнении (9), соответствующая отрицательному десятичному логарифму термодинамической константы комплексообразования [5], для комплексов с тиокарбамидом и малонамидом принимает положительное значение (табл. 1), подобно биурету [7].

С учетом данных [5-7] ряд изменения сродства производных карбамида к оксиду серы (IV) в водных растворах при 293 К имеет вид:

тиокарбамид < биурет < N,N-диметилкарбамид < N-этилкарбамид < 2-имидазолидинон < N,N'-диметилкарбамид < тетраметилкарбамид \approx карбамид, причем прослеживается тенденция к упрочнению молекулярных комплексов II с понижением первого потенциала ионизации $\Delta(HCMO-BZMO)$ соответствующих соединений (табл. 2). При этом предельным орбиталям (BZMO и HCMO) в соединениях (II) отвечают молекулярные орбитали (МО) SO_2 , а именно атомные орбитали (АО) S (за исключением карбамида и тиокарбамида).

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	[7]
(CH ₃) ₂ NHCONH ₂	0,64	4,063	S	3p _y	-9,57	S	3p _z	-1,41	8,16	[5]
C ₂ H ₅ NHCONH ₂	0,86	5,993	S	3p _y	-9,74	S	3p _z	-1,68	8,06	[5]
	0,93	3,107	S	3p _x	-9,91	S	3p _y	-1,10	8,81	[7]
CH ₃ NHCONHCH ₃	1,00	5,142	S	3p _y	-9,60	S	3p _z	-1,68	7,92	[5]
(CH ₃) ₂ NCON(CH ₃) ₂	1,27	5,103	S	3s	-9,19	S	3p _x	-1,68	7,51	[5]
H ₂ NCONHC(CH ₃) ₃	-	4,387	S	3s	-9,61	S	3p _x	-1,74	7,87	[5]
H ₂ NCONH ₂	1,29	7,562	O*	2s	-9,64	O*	2p _x	-1,98	7,66	[5]
H₂NCSNH₂	-1,43	7,950	O*	2s	-8,41	O*	2p_x	-1,98	6,43	
HCONH ₂	1,15	3,681	N**	2p _x	-9,80	N**	2p _y	-1,78	8,02	[5]
HCON(CH ₃) ₂	1,89	6,324	O**	2p _z	-9,77	C**	2s	-1,18	8,59	[5]
CH ₃ CONH ₂	-	7,249	N**	2s	-9,64	N**	2p _x	-1,86	7,78	[5]
CH ₃ CON(CH ₃) ₂	1,56	4,201	S	3p _y	-9,48	S	3p _z	-1,39	8,09	[5]
CH₃CH₂CONH₂	0,07	4,888	N**	2p_z	-10,06	O**	2s	-1,65	8,41	
	1,02	6,350	C**	2p _z	-9,97	C**	2s	-1,39	8,58	
H ₂ NCOCH ₂ CONH ₂	-0,48	2,498	C**	2s	-10,11	C**	2p _x	-1,64	8,47	
CH ₃ NHCOCH ₂ CONHCH ₃	0,95	9,108	O**	2p _y	-9,29	O**	2p _z	-1,60	7,69	

* MO SO₂; **MO Am

Согласно ранее полученным нами данным [5-7] соединение II оксида серы (IV) с 2-имидазолидиноном характеризуется более высоким потенциалом ионизации, чем молекулярные комплексы II с N,N-диметилкарбамидом и N-этилкарбамидом. Константа комплексообразования β_{II}^T , 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 $Am \cdot HOSO_2^-$, $Am_2 \cdot S_2O_5^{2-}$ [5-7, 9], причем способность 2-имидазолидинона к образованию анионных соединений с SO_2 в водных растворах ниже, чем у ациклических амидов, о чем уже упоминалось выше. С использованием данных только метода pH-метрии не представляется возможным одновременно зафиксировать молекулярные и анионные комплексы и разделить их вклады в кислотно-основные характеристики (pH) указанных систем. Так, если в водных растворах оксида серы (IV) с амидами молекулярные комплексы преобладают над анионными, то растворы « $SO_2 - Am - H_2O$ » имеют более высокие значения pH, чем « $SO_2 - H_2O$ », при том же содержании SO_2 [5-7, 9].

Первый потенциал ионизации в комплексе II с карбамидом выше, чем в комплексе с тетраметилкарбамидом, при этом устойчивость первого и второго комплексов примерно одинаковы (табл. 2). Это связано с тем, что вышеуказанным потенциалам отвечают $\sigma_s \rightarrow \sigma_{px}$ переходы, за которые в комплексе с тетраметилкарбамидом ответственны АО S, а в соединении с карбамидом – АО кислорода [5, 7].

Замена атома O на S в молекуле карбамида приводит к понижению первого потенциала ионизации в комплексе II, что способствует существенному ослаблению его прочности (табл. 2).

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

В ряду алкиламидов

ацетамид – пропионамид – капролактам

с понижением первого потенциала ионизации, происходит упрочнение молекулярных комплексов II (табл. 2), подобно производным карбамида. За первый потенциал ионизации у соединений с алкиламидами ответственными являются МО. При этом протекают $\sigma_s \rightarrow \sigma_{px}$ (АО N ацетамида), $\pi_{pz} \rightarrow \sigma_s$ (АО N и O пропионамида) и $\pi_{pz} \rightarrow \sigma_s$ (АО C капролактама) переходы.

Таким образом, методом pH-метрического титрования определен состав и оценена устойчивость продуктов взаимодействия SO_2 с амидами в водных растворах. С использованием собственных и литературных данных установлена зависимость состава и устойчивости образуемых комплексов от их электронных характеристик. При переходе от карбамида к тиокарбамиду наблюдается понижение прочности связывания в молекулярные и анионные комплексы. На примере малондиамида показано, что N,N'-диметилирование диамидов дикарбоновых кислот приводит к понижению устойчивости анионных комплексов и повышению устойчивости молекулярных, в отличие от соответствующих комплексов карбамида.

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.Є. Кислотно-основна взаємодія діоксиду сірки з водними розчинами амідів // Дис.... канд. хім. наук. – Одеса, 2005. – 153 с.
7. Хома Р. Е., Шестака А. А., Гельмбольдт В. О. Взаимодействие оксида серы (IV) с 2-имидазолидоном и биуретом в водных растворах // Вісник ОНУ. Серія Хімія. – 2009. – Т. 14, № 11. – С. 62-70.
8. Сохраненко Г. П., Гавриленко М. И. Использование результатов исследований трёхкомпонентных систем SO₂ // Вісник ОНУ. Серія Хімія. – 2003. – Т. 8, № 2. – С. 269-179.
9. Хома Р. Е., Гавриленко М. И. Анионные комплексы – продукты взаимодействия в системах «SO₂ – карбамид (ацетамид) – H₂O» // Журн. общ. химии. – 2010. – Т. 80, № 5. – С. 729-734.
10. Amendola V., Mez D. E.-G., Fabbri L., Licchelli M. What anions do to N-H-containing receptors // Acc. Chem. Res. – 2006. – Vol. 39, № 5. – P. 343-353.
11. Хартли Ф., Бергес К., Оллок Р. Равновесия в растворах: Пер. с англ. М.: Мир, 1983. – 360 с.
12. 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.

Стаття надійшла до редакції 25.03.12

Р. Є. Хома^{1,2}

¹Фізико-хімічний інститут захисту навколишнього середовища і людини, вул. Преображенська, 3, Одеса, 65082

²Одеський національний університет імені І.І. Мечникова, вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082; e-mail: rek@onu.edu.ua

СКЛАД І ВІДНОСНА СТІЙКІСТЬ ПРОДУКТІВ КОМПЛЕКСООУТВОРЕННЯ В СИСТЕМАХ «ОКСИД СІРКИ (IV) – АМІД – ВОДА»

Резюме

Методом рН- і редоксметричного титрування вивчена взаємодія в системах «оксид сірки (IV) – амід – вода». Встановлено утворення молекулярних і аніонних комплексів. Показана залежність стійкості утворених сполук від їх електронних характеристик.

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

R. E. Khoma^{1,2}

¹Physico-Chemical Institute of Environment and Human Protection,
Preobrazhenskaya str., 3, Odessa, 65082, Ukraine

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

THE COMPOSITION AND THE RELATIVE STABILITY
OF COMPLEXATION PRODUCTS IN
«SULPHUR DIOXIDE – AMIDE – WATER» SYSTEMS

Summary

The interaction in «sulphur dioxide – amide – water» systems has been investigated by pH- and redoxmetric titration methods. The formation of molecular and anion complexes has been stated. The stability of the compounds formed depends on their electronic characteristics.

Keywords: sulphur dioxide, amides, aqueous solutions.

УДК 577.154

О. В. СевастьяновФизико-химический институт им. А. В. Богатского НАН Украины,
Люстдорфская дор., 86, Одесса, 65080, Украина**КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ГИДРОЛИЗА НОВЫХ
СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ 3-ГИДРОКСИ-1,4-БЕНЗДИАЗЕПИН-2-ОНА С
ПОМОЩЬЮ МИКРОСОМАЛЬНОЙ ФРАКЦИИ ПЕЧЕНИ СВИНЬИ**

Исследованы особенности кинетики гидролиза новых сложных эфиров 3-гидрокси-1,4-бенздиазепин-2-она с помощью выделенной методом низкоскоростной седиментации в присутствии Ca^{2+} микросомальной фракции печени свиньи. Показано полное ингибирование эстеразной активности микросомальной фракции печени свиньи селективным ингибитором карбоксилэстеразы — ди-(*п*-нитрофенил)-фосфатом, что является доказательством участия этого фермента в гидролизе исследуемых субстратов. Установлена нелинейность зависимости максимальной скорости гидролиза V_{\max} и константы Михаэлиса K_m 3-ацилокси-7-бром-5-фенил-1,2-дигидро-3*H*-1,4-бенздиазепин-2-онов от длины ацильного фрагмента в 3 положении, а также снижение V_{\max} при введении заместителей в первое положение молекулы.

Ключевые слова: гидролиз, кинетика, сложные эфиры, 3-гидрокси-1,4-бенздиазепин-2-оны, микросомальная фракция, печень свиньи

Карбоксилэстеразы (КФ 3.1.1.1.) — сериновые α, β -гидролазы, катализирующие гидролиз сложноэфирной и амидной связей в молекулах различной структуры [1].

Благодаря широкой субстратной специфичности и высокой стереоселективности карбоксилэстеразы являются перспективными биокатализаторами энантиоселективного гидролиза и синтеза обширного ряда ациклических, карбоциклических и гетероциклических соединений [2].

Перспективно использование энзима для исследования *in vitro* метаболизма и активации лекарственных [3], наркотических веществ [1] и пролекарств [4,5] в том числе сложных эфиров 3-гидрокси-1,4-бенздиазепин-2-она — потенциальных анксиолитических и снотворных средств [6].

Карбоксилэстераза обладает рядом положительных свойств: отсутствием кофермента и суицидальной инактивации, однако недостатками ее применения являются нестабильность и высокая стоимость коммерческого препарата. Поэтому актуальным для исследования особенностей метаболизма сложных эфиров 3-гидрокси-1,4-бенздиазепин-2-она является применение более доступного частично очищенного ферментного препарата и карбоксилэстеразы в составе микросомальной фракции печени свиньи.

Целью данной работы было изучение кинетических особенностей гидролиза 3-ацилокси-7-бром-5-фенил-1,2-дигидро-3*H*-1,4-бенздиазепин-2-онов с помощью микросомальной фракции печени свиньи.

Экспериментальная часть

В работе использовали микросомальную фракцию печени свиньи, выделенную методом низкоскоростной седиментации в присутствии ионов Ca^{2+} [7].

В выделенной микросомальной фракции определяли содержание белка по методу Лоури в модификации Хартри [8], отношение фосфолипид/ белок [9], РНК/ белок [7], эстеразную активность по нафтилацетату [10].

В качестве объектов исследования были выбраны соединения **1-9** (табл. 1), синтезированные под руководством академика НАН Украины Андронати С. А. к. х. н., с. н. с Павловским В. И. и вед. инженером Семенишиной Е. А. [11].

Кинетику реакции гидролиза с использованием МФ определяли по начальным скоростям накопления продукта реакции (соответствующей карбоновой кислоты), спектрофотометрически [12].

В колбы вносили по 4,5 см³ раствора сложного эфира 3-гидрокси-1,4-бенздиазепин-2-она, приготовленного на 80 % водном растворе ДМСО, для получения конечных концентраций: $1,25 \cdot 10^{-4}$, $2,5 \cdot 10^{-4}$, $5 \cdot 10^{-4}$; $7,5 \cdot 10^{-4}$ и $1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ добавляли по 3,6 см³ раствора КСl (рН 6,8).

Колбы инкубировали в течение 1 мин при перемешивании при 37°C, затем добавляли 0,9 см³ суспензии микросомальной фракции. Через 5 мин реакцию останавливали 3 см³ 0,8 % спиртового раствора сульфаниламида. Содержимое колб центрифугировали (10 мин, 6000 об/мин), прибавляли по 1,5 см³ 1,6 % водного раствора NaNO₂. Встряхивали и через 3 мин добавляли по 1,5 см³ спиртового 1,5 % раствора 1-нафтиламина. Тщательно взбалтывали, инкубировали 5 мин на водяной бане при 70 °C; охлаждали до комнатной температуры и фотометрировали на приборе СФ-46 в кювете с длиной хода луча 3 см при $\lambda = 475$ нм.

Калибровочные зависимости строили по продуктам реакции – карбоновым кислотам. На основании полученных данных методом Хейнса находили значения K_m и V_{max} .

Результаты и их обсуждение

Для исследования кинетических особенностей гидролиза сложных эфиров 3-гидрокси-1,4-бенздиазепин-2-она, катализируемого микросомальной фракцией печени свиньи, были использованы соединения **1-9** (табл. 1)

Таблица 1

Производные 3-гидрокси-7-бром-5-фенил-1,2-дигидро-3H-1,4-бенздиазепин-2-она 1-12

№	R ¹	R ²	R ³	№	R ¹	R ²	R ³
1	H	CH ₃	H	7	H	C ₇ H ₁₅	H
2	H	C ₂ H ₅	H	8	H	CH ₃	CH ₃
3	H	C ₃ H ₇	H	9	H	CH ₃	C ₂ H ₅
4	H	C ₄ H ₉	H	10	H	-	H
5	H	C ₅ H ₁₁	H	11	H	-	CH ₃
6	H	C ₆ H ₁₃	H	12	H	-	C ₂ H ₅

Из печени свиньи методом низкоскоростной седиментации в присутствии ионов Ca²⁺ выделена микросомальная фракция, основные характеристики которой представлены в табл. 2.

Таблица 2
Характеристики выделенной микросомальной фракции печени свиньи

Характеристики		Результаты
Выход белка, мг/г ткани		38,0±1,5
Отношение РНК/белок		0,024
Отношение фосфолипид/белок		1,158
Удельная активность	Эстеразная активность (по 1-нафтилацетату), мкмоль/мг белка в мин.	17,25±0,6
	Амидазная активность (по ацетанилиду), нмоль/мг белка в мин	2,23±0,12

Ранее нами было показано, что в результате гидролиза ряда сложных эфиров 7-бром-3-гидрокси-5-фенил-1,2-дигидро-3*H*-1,4-бензодиазепин-2-она с помощью выделенной микросомальной фракции образуются соответствующие 3-гидрокси-производные (**10-12**) (рис. 1), структура которых подтверждена методами ТСХ и масс-спектрометрии [11].

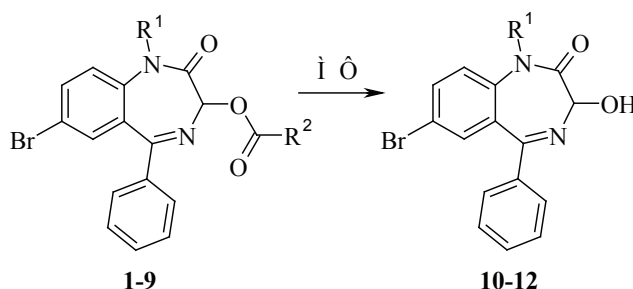


Рис. 1 Ферментативный гидролиз сложных эфиров 7-бром-3-гидрокси-5-фенил-1,2-дигидро-3*H*-1,4-бензодиазепин-2-она

Для доказательства того, что в гидролизе сложных эфиров 3-гидрокси-1,4-бензодиазепин-2-она не принимают участия другие ферменты микросомальной фракции, исследовано ингибирование ее эстеразной активности селективным ингибитором карбоксилэстеразы ди-(*n*-нитрофенил)-фосфатом (рис. 2).

Показано количественное ингибирование ферментативной активности микросомальной фракции печени свиньи в присутствии ингибитора в концентрации 147,06 мкмоль/дм³.

Поскольку известно, что структура субстрата может влиять на степень его трансформации карбоксилэстеразой [2], исследовано влияние заместителей в молекуле сложных эфиров 3-гидрокси-1,4-бензодиазепин-2-она на их биоконверсию с помощью микросомальной фракции печени свиньи.

С этой целью изучили кинетические характеристики гидролиза 3-ацилокси-7-бром-5-фенил-1,2-дигидро-3*H*-1,4-бензодиазепин-2-онов **1-9** с помощью микросомальной фракции.

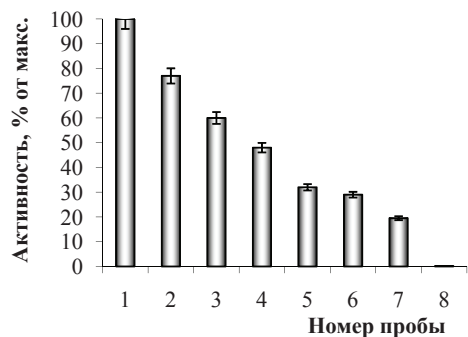


Рис. 2. Влияние концентрации бис-(*p*-нитрофенил)-фосфата на эстеразную активность МФ: 1 – без ингибитора, 2 – 0,03 мкмоль/дм³, 3 – 0,6 мкмоль/дм³, 4 – 2,9 мкмоль/дм³, 5 – 8,82 мкмоль/дм³, 6 – 20,6 мкмоль/дм³, 7 – 38,2 мкмоль/дм³, 8 – 147,06 мкмоль/дм³.

Нами проведен анализ кинетики начальных скоростей гидролиза 1-9 с помощью микросомальной фракции (рис. 3 а,б). Рассчитаны максимальная скорость реакции гидролиза сложных эфиров 3-гидрокси-1,4-бенздиазепин-2-она с помощью микросомальной фракции $V_{\text{макс}}$ и константа Михаэлиса K (табл. 3).

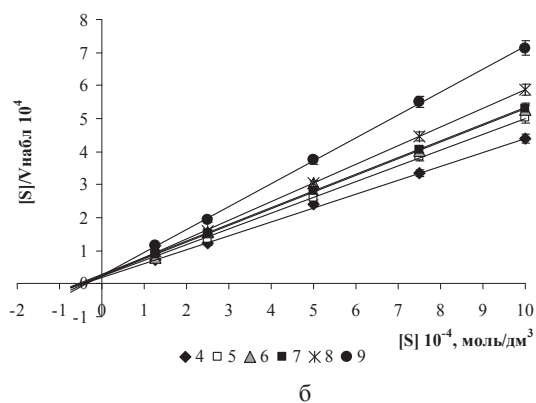
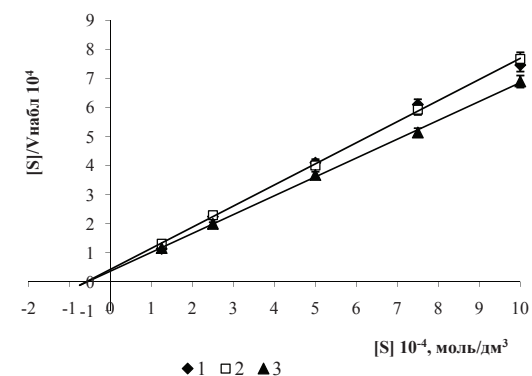


Рис. 3. График Хейнса для определения кинетических параметров гидролиза сложных эфиров 3-гидрокси-1,4-бенздиазепин-2-она 1-9 с помощью микросомальной фракции: а – при наличии заместителя в 1 положении молекулы; б – при изменении длины ацильного фрагмента в 3 положении.

Установлено, что введение заместителя в 1 положение бенздиазепаинового цикла приводит к уменьшению максимальной скорости реакции; с увеличением длины алкильного фрагмента в 1 положении максимальная скорость реакции снижается незначительно.

Таблица 3

**Кинетические параметры гидролиза сложных эфиров
3-гидрокси-1,4-бенздиазепин-2-она**

Субстрат	K_m , моль/ дм ³ · 10 ⁻⁶	V_{max} , моль /мг белка · мин · 10 ⁻⁹
1	55,31	15,38
2	46,86	23,74
3	50,82	20,95
4	56,87	19,44
5	50,51	19,80
6	38,97	17,71
7	39,14	14,47
8	58,08	13,92
9	50,31	13,67

Из таблицы 4 видно, что зависимость максимальной скорости гидролиза от длины ацильного фрагмента в 3 положении носит нелинейный характер. Так, с максимальной скоростью гидролизуются 3-пропионилокси-7-бром-5-фенил-1,2-дигидро-3*H*-1,4-бенздиазепин-2-он (**2**), тогда как соединение **1** с меньшей длиной углеводородной цепи в 3 положении и **3-7** – с большей длиной – гидролизуются с меньшей скоростью. Показано, что зависимость K_m от структуры субстратов также нелинейна.

Нелинейный характер зависимости может объясняться одновременным влиянием 2 факторов – липофильности веществ и стерическими ограничениями встраивания субстратов в активный центр карбоксилэстеразы [3], вызываемыми увеличением длины ацильного фрагмента молекулы.

Таким образом, исследованы кинетические особенности гидролиза ряда сложных эфиров 7-бром-3-гидрокси-5-фенил-1,2-дигидро-3*H*-1,4-бенздиазепин-2-она с помощью микросомальной фракции печени свиньи. Установлена нелинейность зависимости максимальной скорости гидролиза и константы Михаэлиса 3-ацилокси-7-бром-5-фенил-1,2-дигидро-3*H*-1,4-бенздиазепин-2-онов от длины ацильного фрагмента в 3 положении, а также снижение V_{max} при введении заместителей в первое положение молекулы.

Литература

1. Hosokawa M. Structure and catalytic properties of carboxylesterase isozymes involved in metabolic activation of prodrug // *Molecules*. – 2008. – Vol. 13, № 2. – P. 412-431.
2. Zhu L. M. Applications of pig liver esterases (PLE) in asymmetric synthesis // *Tetrahedron*. – 1990. – V.46, № 19. – P. 6587-6611.
3. Redinbo M. R Bencharit S., Potter P. M. Human carboxylesterase 1: from drug metabolism to drug discovery // *Biochem. Soc. Transac.* – 2003. – V. 31, № 1. – P. 620-624.
4. Wadkins R., Morton C., Danks M. Structural constraints affect the metabolism of 7-ethyl-10-[4-(1-piperidino)-1-piperidino] carbonyloxy- camptothecin (CPT-11) by carboxylesterases // *Mol. Pharmacol.* – 2001. – V. 60, № 2. – P. 355-362.
5. Satoh T., Hosakawa M. The mammalian carboxylesterases: from molecules to functions // *Ann. Rev. Pharmacol. Toxicol.* – 1998. – V. 38, № 2. – P. 257-288.
6. Olkkola K. T., Ahonen J. Midazolam and other benzodiazepines // *Handb. Exp. Pharmacol.* – 2008. – V. 13, № 2. – P. 412-431.
7. L. S. Eriksson. Preparation of liver microsomes with high recovery of endoplasmic reticulum and a low grade of contamination // *Biochim. et Biophys. Acta*. – 1978. – V. 508, № 1. – P. 155-164.
8. Hartree E. F. Determination of protein: a modification of the Lowry method, that gives a linear photometric response // *Anal. Biochem.* – 1972. – Vol. 48, № 1. – P. 422-427.
9. Кеймс М. Техника липидологии. М.: Мир, 1975. – 322 с.
10. Balls A. K., Wood H. N. Acetyl chymotrypsin and its reaction with ethanol // *J. Biol. Chem.* – 1956. – V.219, № 1. – P. 245-256.
11. Андронати С. А., Шестеренко Е. А., Севастьянов О. В., Романовская И. И., Семенишина Е. А., Павловский В. И. Гидролиз сложных эфиров 7-бром-3-гидрокси-5-фенил-1,2-дигидро-3Н-1,4-бенздиазепин-2-она микросомальной фракцией печени свиньи // *Вісник ОНУ, Сер. Хімія*. – 2008. – Т.13, № 11. – С. 37-45.
12. Корниш-Боуден Э. Основы ферментативной кинетики. М.: Мир, 1979. – 280 с.

Стаття надійшла до редакції 11.04.2012

О. В. Севастьянов

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

КІНЕТИЧНІ ОСОБЛИВОСТІ ГІДРОЛІЗУ НОВИХ ЕСТЕРІВ 3-ГІДРОКСИ-1,4-БЕНЗДІАЗЕПІН-2-ОНУ ЗА ДОПОМОГОЮ МІКРОСОМАЛЬНОЇ ФРАКЦІЇ ПЕЧІНКИ СВИНІ

Резюме

Досліджено особливості кінетики гідролізу нових естерів 3-гидрокси-1,4-бенздиазепін-2-ону за допомогою виділеної методом низькошвидкісної седиментації в присутності Ca^{2+} микросомальної фракції печінки свині. Показано повне інгібування естеразної активності микросомальної фракції печінки свині селективним інгібітором карбоксилестерази — ді-(*n*-нітрофеніл)-фосфатом, що є доказом участі цього ферменту в гідролізі досліджуваних субстратів. Встановлено нелінійність залежності максимальної швидкості гідролізу V_{\max} і константи Міхаеліса K_m від довжини ацильного фрагмента в 3 положенні, а також зниження V_{\max} при введенні замісників в перше положення молекули.

Ключові слова: гідроліз, кінетика, естери, 3-гидрокси-1,4-бенздиазепін-2-они, микросомальна фракція, печінка свині

O. V. Sevastyanov

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

KINETIC FEATURES OF HYDROLYSIS OF 3-HYDROXY-1,4-BENZODIAZEPINE-2-ONE ESTERS WITH A HELP OF PIG LIVER MICROSOMAL FRACTION

Summary

The kinetic features of new 3-hydroxy-1,4-benzodiazepine-2-ones esters hydrolysis with a help of pig liver microsomal fraction, isolated using the low-speed sedimentation method in the presence of Ca^{2+} -ions, were studied. The total inhibition of porcine microsomal fraction esterase activity by carboxylesterase selective inhibitor – bis-(*p*-nitrophenyl) phosphate was shown, which is an evidence of such an enzyme involvement in studied substrates hydrolysis. The nonlinearity of maximal rate, V_{max} , and Michaelis constant, K_M , of 3-acyloxy-5-phenyl-1,2-dihydro-3*H*-1,4-benzodiazepin-2-ones hydrolysis dependence from acyl moiety length in the 3 position, and also V_{max} lowering due to substitutes introduction in the first position of molecule, was established.

Key words: hydrolysis, kinetics, esters, 3-hydroxy-1,4-benzodiazepine-2-ones, microsomal fraction, pig liver.

УДК 543:543.054:536.7:543.544-414

А. Н. Чеботарёв, Е. М. Гузенко

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

КИНЕТИКА И ТЕРМОДИНАМИКА СОРБЦИИ КОМПЛЕКСОВ ХРОМА С 1,5-ДИФЕНИЛКАРБАЗИДОМ И КАРМОАЗИНОМ ИОНИТАМИ КУ-2-8 И АВ-17-8

С помощью динамических и кинетических кривых, учитывающих изменение функции заполнения гранул ионообменника во времени, а также критерия Био и значений сорбционной обменной ёмкости проведена оценка механизма формирования адсорбционного слоя при извлечении комплексов (КС) дифенилкарбазоната хрома(III) и кармоазоната хрома (III) (КАОН-Сr(III)) поверхностью ионообменников КУ-2-8 и АВ-17-8, соответственно. Рассчитанные термодинамические параметры при извлечении КАОН-Сr(III) указывают на преобладание хемосорбционного механизма сорбции, сопровождающегося эффектом переориентации КС относительно поверхности ионита.

Ключевые слова: хром(VI), 1,5-дифенилкарбазид, кармоазин, сорбция, кинетика, термодинамика.

Сорбция микрокомпонентов различной природы в динамических условиях, как и любой физико-химический процесс массообмена, характеризуется кинетическими (КП) и термодинамическими параметрами (ТП) [1–5]. В тоже время, комплексный подход к исследованию термокинетики гетерогенных систем (ГС), содержащих в качестве сорбата органические вещества или комплексные соединения (КС) металлов с органическими лигандами и органополимерные иониты представляет особый интерес. Полученная информация используется при разработке методов выделения, разделения и очистки веществ, даёт возможность уточнить лежащие в основе теоретических представлений природу и механизм процессов сорбции, а также соответствие их структурным и сорбционным особенностям поверхности ионитов. При этом существенное влияние на достижение равновесия в системе оказывает режим извлечения вещества, т. е. статическое или динамическое концентрирование. На практике для описания реализующихся процессов учитывают, какой именно вклад оказывают все составляющие подобных сорбционных систем: масса ионита и его фракционный состав, объём и концентрация раствора сорбата, время его контакта с поверхностью ионита и т. д. При изучении сорбции в динамическом режиме с целью получения более полной и достоверной информации необходимо использовать максимально возможное число характеристических параметров процесса массопереноса [6]. Например, расчёт критерия Био (Bi) и построение кинетических кривых ионного обмена помогают охарактеризовать специфику заполнения гранул ионита молекулами КС во времени, а также выяснить: внешний или внутренний массоперенос определяет в конкретных условиях опыта кинетику адсорбции, т. е. отношение внутреннего сопротивления массопереносу в зерне адсорбента к внешнему сопротивлению массопереносу из жидкости путём диффузии через пограничный вязкий слой к поверхности зерна

[1–2, 6]. Кроме того, при обработке и интерпретации экспериментальных данных нужно учитывать природу извлекаемого вещества. Так, при извлечении «простых» неорганических ионов в ГС реализуются процессы, описание которых возможно с помощью классических подходов теории и практики ионного обмена [1, 5, 6]. При сорбции сложных органических (комплексных) ионов [7] необходимо принимать во внимание не только их химическую природу и наличие заряженных центров, но и структурно-пространственные размеры сорбируемых частиц. В связи с этим, изучение КП и ТП позволяет оценить эффективность сорбции и сделать выводы о характере и механизме сорбции, а также оптимизировать процесс. С точки зрения аналитической химии результаты таких исследований могут быть положены в основу разработки тест-систем, работающих в проточном режиме при обнаружении веществ токсикантов, содержащихся в водах различных категорий.

Одним из известных токсикантов, оказывающим негативное влияние на живые организмы и окружающую среду в целом, является хром (VI). Для его обнаружения часто применяют различные органические реагенты (ОР), при этом в растворе образуются КС, которые используются в виде аналитических форм, как источники аналитического сигнала. В работах [8, 9] изучены особенности массообменных процессов извлечения хрома (VI) в виде его комплексных соединений с редокс-реагентами 1,5-дифенилкарбазидом (ДФК) и кармоaziном (КАН), используемых в качестве аналитических форм хрома (VI): дифенилкарбазонат хрома(III) (ДФКАТ-Cr(III)) и кармоазонат хрома (III) (КАОН-Cr(III)); носителями указанных форм служат органополимерные иониты – сильнокислотный катионообменник КУ-2-8 и сильноосновный анионообменник АВ-17-8. Выбор последних обусловлен зарядом извлекаемых КС, а также возможностью разработки методик, основанных на твёрдофазно-спектроскопическом детектировании аналитического сигнала в вариантах спектроскопии диффузного отражения и визуальной колориметрии.

С учётом выше изложенного настоящие исследования посвящены изучению влияния температуры на специфику заполнения гранул ионита комплексами хрома во времени, а также оценке термодинамических и кинетических параметров массопереноса в гетерогенных системах: (I) – КУ-2-8 – ДФКАТ-Cr(III) и (II) – АВ-17-8 – КАОН-Cr(III).

Экспериментальная часть

Водные растворы комплексов ДФКАТ-Cr(III) и КАОН-Cr(III), готовили согласно методикам приведенным в [8, 9], с начальной концентрацией ($c_{\text{нач}}$) хрома(VI), изменяющейся в диапазоне от 0,10 до 0,65 мкг/мл. Концентрацию хрома (VI) в растворе контролировали фотометрически на КФК-2 при $\lambda = 540$ нм для ДФКАТ-Cr(III) и $\lambda = 590$ нм для КАОН-Cr(III) в кюветах с толщиной оптического слоя $l = 5$ см.

Изучение динамики сорбции проводили в сорбционной колонке (СК) с внутренним диаметром 10 мм, содержащей катионит КУ-2-8 (Н-форма) и анионит АВ-17-8 (Cl-форма) с диаметром зёрен (d_z) различных фракций, полученных ситовым отбором (0,33÷0,40 мм; 0,40÷0,43 мм; 0,43÷0,50 мм; 0,50÷0,75 мм; 0,75÷1,00 мм). Через слой сорбента пропускали растворы комплексов ДФКАТ-Cr(III) и КАОН-Cr(III), регистрируя остаточную концентрацию ($c_{\text{ост}}$) на выходе из СК фотометрическим методом. Исследования в системе I проводились при следующих условиях: $c_{\text{нач}} = 0,10 \div 0,30$ мкг/мл, массе сорбента $m_c = 0,5$ г, объёмная скорость

пропускания раствора сорбата $V_{об} = 8,0$ мл/мин. Для системы II: $c_{нач} = 0,43 \pm 0,65$ мкг/мл, $m_c = 1,0$ г, $V_{об} = 6,0$ мл/мин. Для обеих систем температура (T) варьировалась от 293K до 313K (шаг 5K).

При расчёте критерия Био использовали формулу $Bi = \frac{\beta \cdot R_0^2 \cdot c_{ост}}{c_{нач} \cdot D}$,

где β – массообменный коэффициент, c^{-1} ; R_0 – радиус гранулы ионита, мм; D – коэффициент диффузии ионов в растворе, m^2/c [6].

Численные значения функции заполнения гранул ионитов (F) и безразмерного времени ($T_{безр.}$) рассчитывались по ниже приведенным формулам [10].

$$F = \begin{cases} 1 - \left(0,5 + \sin \left[\frac{\arcsin(1 - 12 \cdot T_{безр.})}{3} \right] \right)^3, & \text{при } T_{безр.} \leq \frac{1}{6} \\ 1, & \text{при } T_{безр.} \geq \frac{1}{6} \end{cases} \quad (1)$$

$$T_{безр.} = \frac{t_0 \cdot D}{R_0^2 (1 + \Gamma_{распр.})} \quad (2)$$

$$\Gamma_{распр.} = \frac{Q \cdot m_c}{c_{нач} \cdot V_{сорб} \cdot \varepsilon}, \quad (3)$$

где t_0 – время выхода на плато, с; $\Gamma_{распр.}$ – коэффициент распределения; Q – количество сорбированного вещества в фазе сорбента, мг/г; $V_{сорб}$ – объём сорбента в сорбционной колонке, л; ε – порозность слоя ионита; m_c – масса ионита, г.

Для построения изотерм адсорбции в координатах $A = f(c_p)$ (A – адсорбция, моль/г; c_p – равновесная концентрация сорбата в растворе, моль/л), проводили обработку соответствующих выходных кривых, полученных при разных температурах, а затем рассчитывали термодинамические параметры адсорбции по участкам изотерм [4], отвечающих уравнению Ленгмюра в линейной форме (4).

$$\frac{1}{A} = \frac{1}{A_\infty} + \frac{1}{A_\infty K} \cdot \frac{1}{c_p}, \quad (4)$$

где A_∞ – предельная адсорбция, моль/г; K – константа адсорбционного равновесия, г/моль.

Значения дифференциальных стандартных термодинамических функций рассчитывались по уравнениям (5).

$$\Delta G^\circ = -RT \cdot \ln K; \quad \Delta H^\circ = RT^2 \frac{d \ln K}{dT}; \quad \Delta S^\circ = \frac{\Delta H^\circ - \Delta G^\circ}{T}. \quad (5)$$

Результаты и их обсуждения

Как указано в работах [1, 2, 6] кинетические кривые выражаются зависимостями функции заполнения гранул ионитов молекулами комплексов от безразмерного времени при фиксированных фракциях сорбента, которым отвечают соответствующие значения критерия Био. При $Bi \rightarrow \infty$ – процесс внутридиффузионный, при

$Bi \rightarrow 0$ – внешнEDIффузионный. Зависимость критерия Bi от радиуса гранулы ионита в первую очередь позволяет экспериментально отличить внешнEDIффузионное торможение от стадии стока ионов в твердую фазу. При относительно больших значениях Bi внешняя диффузия оказывает заметный вклад в кинетику процесса. Как видно из приведенных в табл. 1 значений Bi процесс, реализующийся в исследуемых сорбционных системах, контролируется только внешней диффузией, а значения критерия Bi колеблются в диапазоне $0,13 \div 1,32$.

Таблица 1

Численные значения критерия Био от диаметра зёрен гранул сорбента

Система		d_p , мм				
		0,33÷0,40	0,40÷0,43	0,43÷0,50	0,50÷0,75	0,75÷1,00
I	Bi	0,13	0,29	0,59	0,92	1,32
II		0,24	0,46	0,77	1,08	1,28

Необходимо отметить, что проведенные ранее исследования в системах I и II [8, 9] позволили выбрать оптимальные параметры (m_c , d_p , $V_{об}$) при которых осуществляли дальнейшие исследования. Построение кинетических кривых проводили путём обработки соответствующих выходных кривых с помощью формул (1–3). Графические зависимости, построенные в координатах $F = f \sqrt{T_{безр.}}$, позволяют оценить, каким образом проходит процесс заполнения гранул ионита комплексными ионами во времени с учётом специфики режима концентрирования. Для понимания физического смысла $T_{безр.}$ проведена аналогия с объёмом раствора сорбата, необходимого для достижения динамического равновесия в гетерогенных системах (рис. 1).

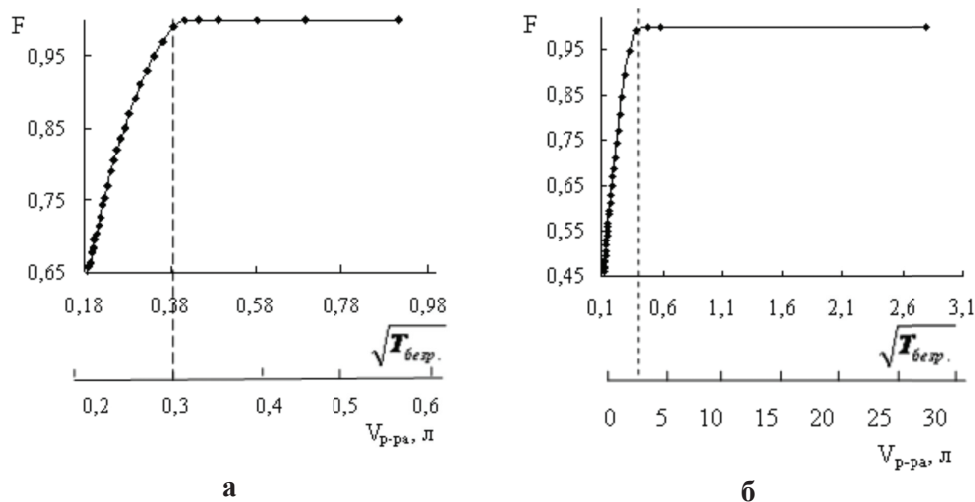


Рис. 1. Кинетические кривые: а – система I; б – система II.

Так как подобные зависимости $F = f\sqrt{T_{\text{безр.}}}$ при варьировании $c_{\text{нач}}$, $V_{\text{об}}$ и d_3 имеют идентичный вид, на рис. 1 представлены результаты только при фиксированных значениях указанных параметров. Необходимо отметить, что функция F является многофакторной, учитывающей, согласно формулам (1–3), влияние порядка десяти характеристических параметров оказывающих влияние на кинетику сорбции в гетерогенных системах [10].

Как видно из приведенных $\sqrt{T_{\text{безр.}}}$ (рис. 1 а, б), максимальные численные значения величин $F \approx 1,00$ при $\sqrt{T_{\text{безр.}}} \approx 0,41$ для обеих систем практически совпадают. Последнее свидетельствует об идентичности процессов массопереноса комплексных ионов к поверхности сорбента, их распределении в момент равновесия независимо от природы поверхности ионита и пространственно-структурных особенностей КС, и может быть охарактеризовано с помощью классических принципов $\sqrt{T_{\text{безр.}}}$ обмена. Кроме того, практически линейная область в координатах $F = f\sqrt{T_{\text{безр.}}}$ на кривых (до пунктирной линии) свидетельствует о том, что скорость адсорбции в момент формирования монослоя на поверхности ионита контролируется внешним массопереносом [7, 10]. В тоже время, объём растворов комплексов, необходимый для достижения динамического равновесия в гетерогенных системах, различный: для системы I – 0,3 л, а для системы II – 3,8 л. Следовательно, заполнение гранул сорбента КУ-2-8 молекулами комплекса ДФКАТ-Сг (III) осуществляется быстрее, чем в системе II. Последнее объясняется различными размерами молекул извлекаемых КС, что как правило, позволяет утверждать и о различной площади, занимаемой на поверхности сорбента, на что указывают существенно отличающиеся величины $V_{\text{р-ра}}$. Необходимо отметить, что иониты КУ-2-8 и АВ-17-8 имеют идентичную матричную структуру, но различные плотность и расположение зарядов на поверхности, что может влиять на специфику адсорбционного взаимодействия КС с матрицей сорбентов. Учитывая это, для получения информации о расположении адсорбционных слоёв на адсорбенте необходимо знать термодинамические параметры системы.

Для этого на первом этапе получены выходные динамические кривые типа $c_{\text{ост}} = f(V_{\text{р-ра}})$ при изменении температуры проведения процесса концентрирования. В связи с тем, что независимо от $c_{\text{нач}}$ форма выходных кривых постоянна, на рис. 2 приведены данные, полученные только при одной $c_{\text{нач}}$ соответствующих КС и разных температурах.

На всех выходных кривых наблюдается два плато, кроме кривой 1 на рис. 2 (б) – с одним плато. Наличие второго плато у всех остальных выходных кривых можно объяснить следующим образом – уже при возрастании температуры на 5К, увеличивается скорость диффузии молекул КС в растворе и как следствие, время достижения поверхности сорбента этими молекулами значительно уменьшается. Вероятно, в случае адсорбции таких объёмных комплексов, как КАОН-Сг(III), число активных центров на поверхности сорбента, принимающих участие в адсорбционном взаимодействии, будет резко возрастать при увеличении температуры, что связано с переориентацией распределения молекул КС относительно поверхности ионита с планарного расположения в вертикальное. Так, при +293К молекулы комплекса КАОН-Сг(III) блокируют часть активных центров на поверхности сорбента, что приводит к сокращению времени формирования монослоя. При +298К и выше появление двух плато позволяет утверждать об образовании монослоя комплекса, сопровождающееся постепенной переориентацией КС на поверхности анионообменника АВ-17-8 во времени.

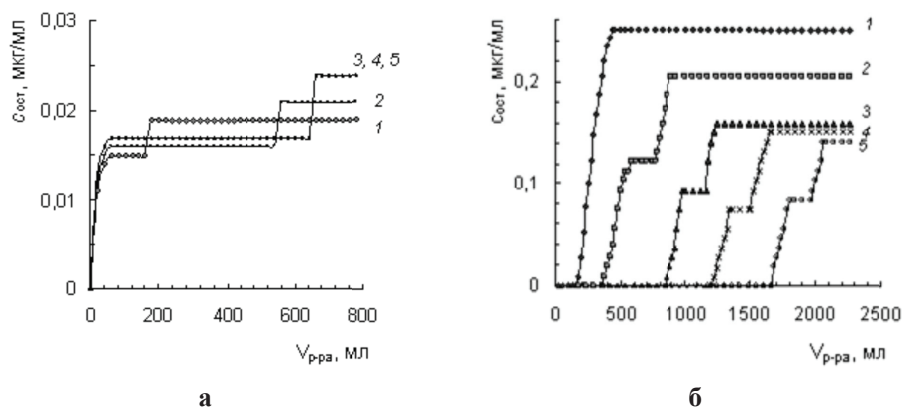


Рис. 2. Выходные кривые, полученные при разных температурах проведения процесса концентрирования Т, К: 1 – 293; 2 – 298; 3 – 303; 4 – 308; 5 – 313; а – система I; б – система II.

При дальнейшем сравнительном анализе выходных кривых видно, что исследуемые системы достигают динамического равновесия при разных $V_{\text{р-ра}}$, прошедших через слой сорбента. Например, в системе I при $c_{\text{нач}} = 0,10$ мкг/мл выход на второе плато при температуре +293К осуществляется при объёме 180 мл, для +298К – 560 мл, а начиная с +303К и дальнейшее повышение температуры приводит к совпадению выходных кривых (рис. 2 а, кривые 3-5), что соответствует $V_{\text{р-ра}} = 600$ мл. В системе II, при +293К образуется только одно плато при объёме 460 мл, а при повышении температуры на 5К, на выходных кривых наблюдается два плато: первое – при 580 мл, а второе – 900 мл, при +303К первое плато – 1000 мл, второе – 1240 мл и т. д. Аналогичная закономерность наблюдалась для всех исследуемых концентраций. Так, изменение объёма ΔV ($\Delta V = V_{\text{T2}} - V_{\text{T1}}$, где V_{T1} и V_{T2} – объёмы растворов КС в момент динамического равновесия в системе, т. е. начало формирования второго плато, полученные при изменении температуры на 5К) для системы I находится в пределах $100 \div 380$ мл, а для системы II $340 \div 440$ мл, что подтверждает влияние стереометрических факторов на специфику формирования адсорбционного слоя на поверхности ионита. В то же время известно, что повышение температуры ускоряет хемосорбцию и замедляет физическую соответственно [3, 4]. Кроме того, сдвиг образования второго плато в область больших объёмов при увеличении температуры указывает на преобладание хемосорбционного взаимодействия между поверхностью сорбента и соответствующим комплексным ионом.

Таким образом, из анализа полученных выходных кривых можно высказать предположение об идентичности механизма сорбции в системах I и II с учётом кинетики формирования монослоя соответствующих КС во времени. Для подтверждения последнего проведена сравнительная характеристика значений сорбционной обменной ёмкости (СОЁ) систем I и II, а также оценка термодинамических параметров системы II (табл. 2). Необходимо отметить, что предпринятые попытки расчёта ТП для системы I с помощью уравнения Ленгмюра не представлялось возможным, что вероятно связано с наличием вклада различных сил взаимодействия между комплексными ионами и поверхностью ионита.

Таблица 2

Термодинамические параметры системы II и численные значения $CO\ddot{E}$ систем

Т, К	Значения $CO\ddot{E}$, моль/г		Термодинамические параметры системы II			
	Система		$K \cdot 10^{-3}$, л/ммоль	ΔG° , кДж/моль	ΔS° , Дж/(моль · К)	ΔH° , кДж/моль
	I	II				
293	2,2	2,5	0,11	-28,2	505	119
298	5,2	5,0	0,19	-30,1	503	119
303	6,0	9,0	0,36	-32,2	502	119
308	6,0	12,0	0,38	-35,9	500	119
313	6,0	18,0	1,24	-33,5	489	119

Как видно из табл. 2, с повышением температуры наблюдается увеличение значений $CO\ddot{E}$ до достижения некоторого постоянного значения (для системы I), что связано с завершением переориентации КС ДФКАТ-Сг(III) относительно поверхности КУ-2-8 и отсутствием свободных активных центров, принимающих участие в дальнейшем адсорбционном процессе, а также наличием смешанного механизма сорбции. Для системы II при увеличении температуры процесс переориентации молекул КС КАОН-Сг(III) от планарного до вертикального характеризуется появлением большего количества активных сорбционных центров, сопровождающееся преобладанием хемосорбционных взаимодействий и значительным увеличением $CO\ddot{E}$. Указанные отличия, кроме размеров комплексных ионов, можно объяснить различной локализацией зарядов, а именно внешнесферного в КС КАОН-Сг(III), внутрисферного в КС ДФКАТ-Сг(III), что объясняется наличием для последнего смешанных сил взаимодействий, участвующих в формировании адсорбционного слоя.

Анализируя данные термодинамических расчётов для системы АВ-17-8 – КАОН-Сг(III) (табл. 2), можно сделать вывод о реализации самопроизвольного процесса, сопровождающегося увеличением упорядоченности в ГС. Кроме того, положительные и достаточно большие значения энтальпии свидетельствуют о достаточно сильном и необратимом процессе, характеризующем преобладание хемосорбционного механизма взаимодействия. Последнее утверждение находится в полном согласии с изложенными ранее рассуждениями о специфике формирования адсорбционных слоёв в системе II.

Таким образом, рассмотренные в данной работе кинетические критерии (F , $\sqrt{T_{\text{безр.}}}$), динамические ($c_{\text{нач.}}$, $c_{\text{ост.}}$, $V_{\text{р-ра}}$ и др.) и термодинамические (K , ΔG° , ΔS° , ΔH°) параметры позволили сделать вывод о механизме сорбционного взаимодействия комплексов дифенилкарбазоната хрома(III) и кармоазоната хрома(III) с органополимерными ионитами КУ-2-8 и АВ-17-8. Необходимо отметить, что существенное влияние на указанные процессы оказывают такие факторы как: заряд и размер комплексного иона, а также число и расположение активных центров на поверхности носителя [8–10]. С учётом сказанного, всё же можно утверждать, что подобие механизмов массопереноса в системах КУ-2-8 – ДФКАТ-Сг(III) и АВ-17-8 – КАОН-Сг(III) в целом будет определяться соответствием плотности зарядов поверхности сорбента к плотности зарядов извлекаемых комплексов.

Литература

1. Веницианов Е. В., Ковалев И. Б., Цизин Г. И. Оптимизация динамического сорбционного концентрирования в аналитической химии. – Теор. и пр. сорбц. процессов. Межвузовский сб. науч. трудов. – 1998. – № 23. – С. 24.
2. Корольков Н. М., Михайлов Ю. А. Массообменные процессы химической технологии. Жидкостная сорбция. – Рига.: Наука, 1976. – 246 с.
3. Полторак О. М. Термодинамика в физической химии. – М.: Высш. шк. 1991. – 319 с.
4. Фролов Ю. Т. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. – М.: Химия, 1988. – 464 с.
5. Бондарёва Л. П., Перегудов Ю. С., Овсянникова Д. В. и др. Тепловые эффекты сорбции на ионообменных материалах (обзор) // Сорбционные процессы. – 2009. – Т. 9, Вып. 4. – С. 477–498.
6. Сенявин М. М., Рубинштейн Р. Н., Веницианова Е. В. и др. Основы расчёта и оптимизации ионообменных процессов. – М.: Наука, 1972. – 170 с.
7. Когановский А. М., Клименко Н. А., Левченко Т. М., Рода И. Г. Адсорбция органических веществ из воды. – Л.: Химия, 1990. – 256 с.
8. Чеботарёв А. Н., Гузенко Е. М., Ефимова И. С. Основные закономерности сорбции комплекса хрома(VI) с кармозином на анионообменнике АВ-17-8. – Вопросы химии и хим. технологии. – 2007. – № 5. – С. 10–14.
9. Чеботарёв О. М., Гузенко О. М., Щербакова Т. М. Вивчення кінетики сорбції комплексу дифенілкарбазонату хрому (III) на катіоніті КУ-2-8 // Вісник ОНУ. Серія Хімія. – 2002. – Т.6. – Вип.7–8. – С.73–78.
10. Колышкин А. С. Кинетика ионного обмена на неорганических ионитах: дис. ... кандидата хим. наук: 02.00.04 / Антон Сергеевич Колышкин. – Пермь, 2005. – 144 с.

Стаття надійшла до редакції 10.04.12

О. М. Чеботарёв, О. М. Гузенко

Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова,
кафедра аналитической химии, вул. Дворянская, 2, Одеса, 65026, Україна
e-mail: alexch@ukr.net, guzenkodom@yandex.ua

КІНЕТИКА ТА ТЕРМОДИНАМІКА СОРБЦІЇ КОМПЛЕКСІВ ХРОМУ З 1,5-ДИФЕНІЛКАРБАЗИДОМ І КАРМОАЗИНОМ ІОНІТАМИ КУ-2-8 ТА АВ-17-8

Резюме

За допомогою динамічних і кінетичних кривих, що враховують зміну функції заповнення гранул іонообмінника у часі, а також критерію Біо й значень сорбційної обмінної ємності проведена оцінка механізму формування адсорбційного шару при вилученні комплексів (КС) дифенілкарбазонату хрому(III) і кармоазонату хрому(III) (КАОН–Cr(III)) поверхнею іонообмінників КУ-2-8 і АВ-17-8, відповідно. Розраховані термодинамічні параметри при вилученні КАОН–Cr(III) указують на перевагу хемосорбційного механізму сорбції, що супроводжується ефектом переорієнтації КС відносно поверхні іоніту.

Ключові слова: хром(VI), 1,5-дифенілкарбазид, кармоазин, сорбція, кінетика, термодинаміка.

A. N. Chebotaryov, H. M. Guzenko

Odessa I. I. Mechnikov National University, Department of analytical chemistry,
Dvoryanskaya St., 2, Odessa, 65026, Ukraine
e-mail: alexch@ukr.net, guzenkodom@yandex.ua

**THE KINETIC AND THERMODYNAMIC OF CHROMIUM
COMPLEXES SORPTIONS' WITH DIPHENYLCARBAZID AND
CARMOAZINE USING ION-EXCHANGE RESINS CU-2-8 AND AV-17-8**

Summary

There was organized estimation of the shaping sorption layer mechanism at extraction of coordination compounds (CC) chromium (III) diphenylcarboazone and chromium(III) carboazone (CAON-Cr(III)) by ion-exchanger resins CU-2-8 and AV-17-8 surface, by using dynamic and kinetic curves, that consider functions of the filling the granules ion-exchange resins' change at time, Biot number and sorption exchanging capacity value. The calculated thermodynamic parameters at CAON-Cr(III) extraction point to chemisorption sorption's mechanism prevalence, that is accompanied by the reorientations CC effect for ion-exchangers resins' surfaces.

Keywords: chromium(VI), 1,5-diphenylcarbazide, carmoazine, sorption, kinetics, thermodynamics.

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 (рисунки та підписи до них, таблиці розміщувати по тексту після першого посилання на них)
2. Резюме – 2 примірники;
3. Колонтитул;
4. Рекомендація кафедри або наукової установи до друку;
5. Відомості про авторів;
6. 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 два примірники «роздруковки» з неї.

2. ПІДГОТОВКА СТАТТІ – ОБОВ'ЯЗКОВІ СКЛАДОВІ

Оригінальна стаття має включати:

- 2.1. Вступ.
- 2.2. Матеріали і методи дослідження.
- 2.3. Результати дослідження.
- 2.4. Аналіз результатів дослідження (можливе поєднання третього і четвертого розділів).
- 2.5. Висновки (у разі необхідності).
- 2.6. Анотація (мовою статті) та резюме (двома іншими мовами).
- 2.7. Ключові слова (до п'яти).
- 2.8. Колонтитул.

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

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

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

1. УДК – зліва.
2. Ініціали та прізвище авторів (згідно з паспортом) — нижче УДК зліва.
3. Назва наукової установи (в тому числі відділу, кафедри, де виконано дослідження).
4. Повна поштова адреса (за міжнародним стандартом), E-mail, телефон для співпраці з авторами на окремому аркуші.

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

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

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

8. Далі йде текст статті і список літератури,

9. Резюме друкується на окремому аркуші паперу та включає: назву статті, прізвища та ініціали авторів, назву наукової установи, слово «Резюме» або «Summary», текст резюме та ключові слова.

3.3. Другий екземпляр статті повинен бути підписаний автором (або авторами).

4. МОВНЕ ОФОРМЛЕННЯ ТЕКСТУ: ТЕРМІНОЛОГІЯ, УМОВНІ СКОРОЧЕННЯ, ПОСИЛАННЯ, ТАБЛИЦІ, СХЕМИ, РИСУНКИ

4.1. Автори несуть повну відповідальність за бездоганне мовне оформлення тексту, особливо за правильну українську наукову термінологію (її слід звіряти за фаховими термінологічними словниками).

4.2. Якщо часто повторювані у тексті словосполучення автор вважає за потрібне скоротити, такі абревіатури при першому вживанні обумовлюють у дужках.

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

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

4.5. Рисунки повинні бути представлені в двох ідентичних екземплярах, виконаних на комп'ютері (на дискеті – файли з розширенням tif, psx, jpg, bmp). 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 підписуваних підписів.

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

Статті із журналів (з назвою статті)

1. *Сейфуллина И.И., Скороход Л.С. Андреянов А.Д.* Исследование комплексообразования ионов Cu(II) с 1-нафтиламин-8-сульфокислотой в водно-диоксановых смесях // Ж. общ. химии. – 1985. – Т.55, № 11. – С.2559.
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. *Malinka E.A., Kamalov G.L., Vodzinskii S.V., Melnik V.I., Zhilina Z.I.* Hydrogen production from water by visible light using zinc porphyrin-sensitized platinized titanium dioxide // J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry. – 1995. – Vol.90, N 4. – 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 научн. тр. Международной. научно-технической конференции «Современные проблемы химической технологии неорганических веществ». Т.1. – Одесса, 2001. – С.193-195.
2. *Хома Р.С., Гавриленко М.І., Нікітін В.І.* Вивчення взаємодії діоксиду сірки з водними розчинами карбаміду // Тез. доп. XV Укр. конф. з неорг. хімії за міжнародною участю. – Київ, 2001. – С. 91.
3. *Rakitskaya T.L., Bandurko A.Yu., Ennan A.A., Paina V.Ya.* Carbon fibrous material supported base catalysts of ozone decomposition // International symposium on Mesoporous Molecular Sieves: Book of abstracts. – Quebec (Canada), 2000. – P.31.

Авторські свідоцтва СНД, патенти зарубіжних країн

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

Автореферати дисертацій

1. *Скороход Л.С.* Комплексообразование кобальта (II), никеля (II), меди (II) с производными нафталинсульфокислот // Автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Одесса, 1991. 21 с.

Депоновані наукові роботи

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

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 №1-05/3 від 08.07.2009 р. 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 Хімія». Рукописи статей, що прийняті до публікування авторам, не повертаються.

Наукове видання
Odesa National University Herald
•
Вестник Одесского национального университета
•

**ВІСНИК
ОДЕСЬКОГО
НАЦІОНАЛЬНОГО
УНІВЕРСИТЕТУ**

Хімія

Науковий журнал
Виходить 4 рази на рік
Том 17 Випуск 2(42)

Українською, російською та англійською мовами

Свідоцтво про державну реєстрацію друкованого засобу інформації
Серія КВ № 11461 від 7.07.2006 р.

Затверджено до друку вченою радою Одеського національного
університету імені І. І. Мечникова
Протокол № 10 від 26 червня 2012 р.

Адреса редколегії
Одеський національний університет імені І.І. Мечникова,
Редакційна колегія "Вісника ОНУ. Хімія"
2, Дворянська, Одеса, 65082, Україна
Тел: (+380-48) 723-82-64
E-mail: heraldchem@onu.edu.ua
Сайт: <http://www.lib.onu.edu.ua/ua/izdanONU/ua/elres/vischem>

Верстка *Вітвицька В.Г.*

Здано в роботу 18.07.2012 р. Підписано до друку 25.07.2012 р. Формат 70×108/16.
Папір офсетний. Гарнітура Newton. Друк цифровий. Ум. друк. арк. 6,85.
Тираж 100 прим. Зам. № 574.

Видавець і виготовлювач
Одеський національний університет імені І.І. Мечникова
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 4215 від 22.11.2011 р.
65082, м. Одеса, вул. Єлісаветинська, 12, Україна
Тел.: (048) 723 28 39
e-mail: druk@onu.edu.ua