

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

Серія: Хімія

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

Том 18, випуск 1(45) 2013

Одеса
ОНУ
2013

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

**Свідоцтво 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

В. І. Павловський, С. Ю. Бачинський, С. А. Андронати СИНТЕЗ АНЕЛЬОВАНИХ СИСТЕМ ПО ПОЛОЖЕННЮ 1,2 НА ОСНОВІ 3-АРИЛІДЕН-5-ФЕНІЛ-1,2-ДИГІДРО-3Н-1,4-БЕНЗДІАЗЕПІН-2-ОНІВ	5
І. Й. Сейфулліна, О. Е. Марцино, О. А. Чебаненко КООРДИНАЦІЙНІ СПОЛУКИ Sn (IV) З ГІДРОКСИКАРБОНОВИМИ КИСЛОТАМИ	15
Т. Л. Ракитська, Т. О. Кіусе, А. А. Еннан ЗАЛЕЖНІСТЬ ЗАХИСНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНОГО КАТАЛІЗАТОРА ВІД КОНЦЕНТРАЦІЇ МОНООКСИДУ ВУГЛЕЦЮ ТА ЕФЕКТИВНОГО ЧАСУ КОНТАКТУ	32
О. А. Джамбек, О. І. Джамбек, І. А. Блайда, Т. В. Васильєва, Л. І. Слюсаренко ЕЛЕКТРОХІМІЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ОКИСЛЮВАЛЬНО-ВІДНОВНИХ ПРОЦЕСІВ, ЯКІ ПРОХОДЯТЬ ПРИ ХІМІЧНОМУ ВИЛУГОВУВАННІ МЕТАЛІВ ..	39
Р. Є. Хома ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СИСТЕМИ «ОКСИД СІРКИ (IV) – ВОДА»	44
Т. О. Кіусе ВПЛИВ ПОПЕРЕДНЬО СОРБОВАНОГО ДІОКСИДУ СІРКИ НА КАТАЛІТИЧНУ АКТИВНІСТЬ НАНЕСЕНИХ КУПРУМ-ПАЛАДІЄВИХ КОМПЛЕКСІВ У РЕАКЦІЇ НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСНЕННЯ МОНООКСИДУ ВУГЛЕЦЮ КИСНЕМ ПОВІТРЯ	51
О. І. Теслюк, С. В. Бельтюкова, Е. О. Лівенцова ВИЗНАЧЕННЯ КОФЕЇНУ ЗА ГАСІННЯМ СЕНСИБІЛІЗОВАНОЇ ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ КОМПЛЕСНОЇ СПОЛУКИ ТЬ (III).....	57
О. М. Гузенко ОСОБЛИВОСТІ ДИНАМІКИ СОРБЦІЇ КОМПЛЕКСУ 1,5-ДИФЕНІЛКАРБАЗОНАТУ ХРОМУ(III) КАТІОНІТАМИ КУ-2-8 І КБ-4П-2 З ВОД РІЗНИХ КАТЕГОРІЙ	64
С. М. Савін КІНЕТИКА ПОЛІМЕРИЗАЦІЇ ОЛІГОМЕРНИХ СИСТЕМ З ПІДВИЩЕНОЮ В'ЯЗКІСТЮ	71
ІНФОРМАЦІЯ ДЛЯ АВТОРІВ.....	82

СОДЕРЖАНИЕ

В. И. Павловский, С. Ю. Бачинский, С. А. Андронати СИНТЕЗ АННЕЛИРОВАННЫХ СИСТЕМ ПО ПОЛОЖЕНИЮ 1,2 НА ОСНОВЕ 3-АРИЛИДЕН-5-ФЕНИЛ-1,2-ДИГИДРО-3Н-1,4-БЕНЗДИАЗЕПИН-2-ОНОВ.....	5
И. И. Сейфуллина, Е. Э. Марцинко, Е.А. Чебаненко КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ Sn (IV) С ГИДРОКСИКАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ	15
Т. Л. Ракитская, Т. А. Киосе, А. А. Эннан ЗАВИСИМОСТЬ ЗАЩИТНЫХ СВОЙСТВ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО КАТАЛИЗАТОРА ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА И ЭФФЕКТИВНОГО ВРЕМЕНИ КОНТАКТА	32
А. А. Джамбек, О. И. Джамбек, И. А. Блайда, Т. В. Васильева, Л. И. Слюсаренко ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ, ПРОТЕКАЮЩИХ ПРИ ХИМИЧЕСКОМ ВЫЩЕЛАЧИВАНИИ МЕТАЛЛОВ	39
Р. Е. Хома ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИСТЕМЫ «ОКСИД СЕРЫ (IV) – ВОДА».....	44
Т. А. Киосе ВЛИЯНИЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНО АДсорБИРОВАННОГО ДИОКСИДА СЕРЫ НА КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ НАНЕСЕННЫХ МЕДНО-ПАЛЛАДИЕВЫХ КОМПЛЕКСОВ В РЕАКЦИИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛЕНИЯ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА КИСЛОРОДОМ ВОЗДУХА	51
О. И. Теслюк, С. В. Бельтюкова, Е. О. Ливенцова ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОФЕИНА ПО ТУШЕНИЮ СЕНСИБИЛИЗИРОВАННОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ КОМПЛЕКСНОГО СОЕДИНЕНИЯ ИОНА Tь (III).....	57
Е. М. Гузенко ОСОБЕННОСТИ ДИНАМИКИ СОРБЦИИ КОМПЛЕКСА 1,5-ДИФЕНИЛКАРБАЗОНАТА ХРОМА(III) КАТИОНИТАМИ КУ-2-8 И КБ-4П-2 ИЗ ВОД РАЗНЫХ КАТЕГОРИЙ	64
С. Н. Савин КИНЕТИКА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОЛИГОМЕРНЫХ СИСТЕМ С ПОВЫШЕННОЙ ВЯЗКОСТЬЮ.....	71
ИНФОРМАЦИЯ ДЛЯ АВТОРОВ	82

УДК 547.77 : 547.89

В. И. Павловский, С. Ю. Бачинский, С. А. Андронати

Физико-химический институт им. А.В. Богатского Национальной академии наук Украины,
г. Одесса, Люстдорфская дорога 86, Одесса, 65080, Украина,
e-mail: medchem_department@ukr.net

СИНТЕЗ АННЕЛИРОВАННЫХ СИСТЕМ ПО ПОЛОЖЕНИЮ 1,2 НА ОСНОВЕ 3-АРИЛИДЕН-5-ФЕНИЛ-1,2-ДИГИДРО-3H-1,4-БЕНЗДИАЗЕПИН-2-ОНОВ

В результате реакции 7-бром-5-арил-1,2-дигидро-3H-1,4-бенздиазепин-2-онов с реагентом Лауссона синтезированы 7-бром-5-арил-3-арилиден-1,2-дигидро-3H-1,4-бенздиазепин-2-тионы, из которых при реакции с гидразингидратом были получены 3-арилиден-7-бром-2-гидразино-5-фенил-1,2-дигидро-3H-1,4-бенздиазепины. Конденсацией 3-арилиден-7-бром-2-гидразино-5-фенил-1,2-дигидро-3H-1,4-бенздиазепинов с триэтилортоформиатом (триэтилортоацетатом) или с муравьиной (уксусной) кислотой были получены 4-арилиден-8-бром-5-фенил-4H-[1,2,4]триазоло[4,3-a][1,4]-бенздиазепины. Последние также были получены взаимодействием 7-бром-5-арил-3-арилиден-1,2-дигидро-3H-1,4-бенздиазепин-2-тионов с ацетилгидразином. 4-Арилиден-8-бром-6-фенил-4H-тетразоло[1,5-a][1,4]-бенздиазепины были синтезированы в результате реакции 3-арилиден-7-бром-2-гидразино-5-фенил-1,2-дигидро-3H-1,4-бенздиазепинов с нитритом натрия.

Ключевые слова: 3-арилиден-1,2-дигидро-3H-1,4-бенздиазепин-2-оны, реагент Лауссона, 3-арилиден-7-бром-5-фенил-1,2-дигидро-3H-1,4-бенздиазепин-2-тионы, 3-арилиден-7-бром-2-гидразино-5-фенил-1,2-дигидро-3H-1,4-бенздиазепины, 4-арилиден-8-бром-1-метил-5-фенил-4H-[1,2,4]триазоло[4,3-a][1,4]-бенздиазепины, 4-арилиден-8-бром-6-фенил-4H-тетразоло[1,5-a][1,4]-бенздиазепины.

Известно, что производные 6-фенил-4H[1,2,4]триазоло[4,3-a][1,4]-бенздиазепиновой системы, такие как Алпразолам и Триазолам проявляют анксиолитическое и снотворное действие на организм человека и являются селективными лигандами центральных бенздиазепиновых рецепторов ЦНС [1, 2].

Также известно, что у 3-амино-1,4-бенздиазепинов, являющихся лигандами холецистокениновых рецепторов (ССК), введение триазольного кольца в 1,2 положение приводит к возрастанию их аффинитета к этому типу рецепторов [3, 4].

Нами ранее в условиях реакции Кневенагеля был синтезирован ряд 3-арилиден(гетарилиден)-1,2-дигидро-3H-1,4-бенздиазепин-2-онов, для которых методом радиолигандного анализа установлены закономерности влияния положения и природы заместителя в арилиденовом фрагменте на аффинитет к центральному и периферическим бенздиазепиновым рецепторам ЦНС [5].

В связи с этим, представляет интерес синтез аннелированных в положении 1,2 3-арилиден-1,2-дигидро-3H-1,4-бенздиазепинов для изучения их аффинитета к бенздиазепиновым рецепторам ЦНС и изучения их фармакологических свойств.

С целью получения аннелированных в положении 1,2 3-арилиден-1,4-бенздиазепинов нами были подобраны следующие условия проведения реакций.

Первоначально мы проводили замену карбонильной группы во 2-м положении диазепинового цикла на тиокарбонильную в результате реакции 7-бром-3-(4-метоксибензилиден)-5-фенил-1,2-дигидро-3*H*-1,4-бенздиазепин-2-она **2** с пентасульфидом фосфора в кипящем пиридине [6, 7]. Однако ввиду сильного осмоления реакционной смеси, трудности обработки и низкого выхода целевого продукта мы в дальнейшем проводили тионирование в результате реакции бенздиазепинов **1**, **2**, **3** с реагентом Лауссона в кипящем толуоле [4, 8]. В результате целевые 7-бром-3-арилиден-5-фенил-1,2-дигидро-3*H*-1,4-бенздиазепин-2-тионы **4**, **5**, **6** были получены с выходами 87-90% (рис. 1).

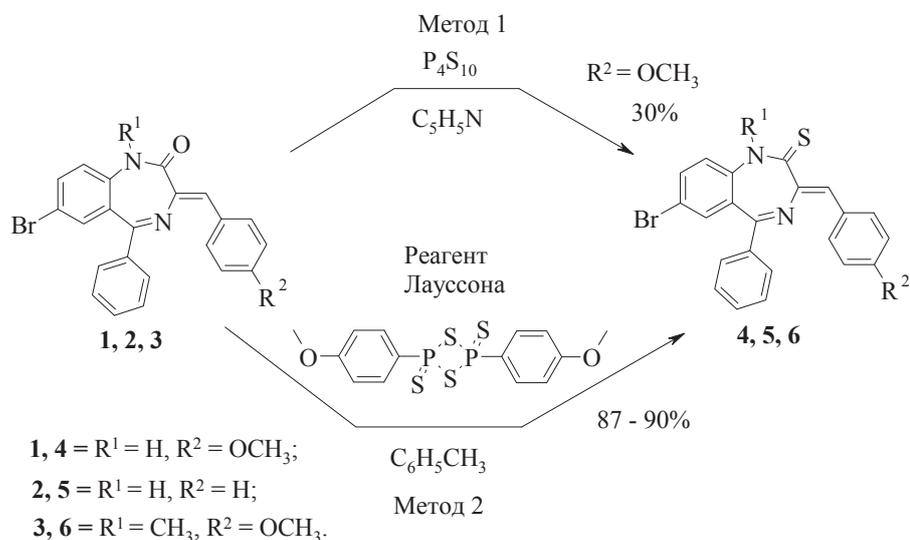


Рис. 1 Синтез 7-бром-3-бензилиден-5-фенил-1,2-дигидро-3*H*-1,4-бенздиазепин-2-тионов (**4**, **5**, **6**)

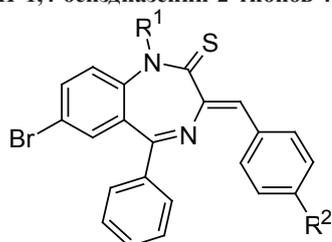
В дальнейшем для получения 8-бром-4-арилиден-6-фенил-4*H*[1,2,4]триазоло[4,3-*a*][1,4]-бенздиазепинов **9**, **10**, **11**, **12** мы использовали несколько путей.

1) Кипячение 7-бром-3-(4-метоксибензилиден)-1,2-дигидро-3*H*-1,4-бенздиазепин-2-тиона **5** с гидразидом уксусной кислоты в бутаноле в инертной атмосфере в течение 24 ч привело к 8-бром-4-(4-метоксибензилиден)-1-метил-6-фенил-4*H*-[1,2,4]триазоло[4,3-*a*][1,4]-бенздиазепину **10**. Выход, которого составил 70% [6, 7].

2) В результате реакции 7-бром-3-арилиден-1,2-дигидро-3*H*-1,4-бенздиазепин-2-тионов **4**, **5** с гидразингидратом при перемешивании в 2-пропанолe при комнатной температуре были синтезированы 7-бром-2-гидразино-3-арилиден-5-фенил-1,2-дигидро-3*H*-1,4-бенздиазепины **7-8**, выход которых составил 86-91% [8]. В дальнейшем для синтеза 8-бром-4-(4-метоксибензилиден)-1-метил-6-фенил-4*H*-[1,2,4]триазоло[4,3-*a*][1,4]-бенздиазепина **10** гидразин **8** кипятили в ледяной уксусной кислоте в течение 6 ч, а для синтеза 8-бром-4-(4-метоксибензилиден)-6-фенил-4*H*-[1,2,4]триазоло[4,3-*a*][1,4]-бенздиазепина **9**, гидразин **7** перемешивали на холоду в муравьиной кислоте в течение 18 ч [9]. Выход продуктов составил 40-50%.

Таблица 1

Состав и свойства 3-арилиден-7-бром-5-фенил-1,2-дигидро-3H-1,4-бенздиазепин-2-тионов 4-6

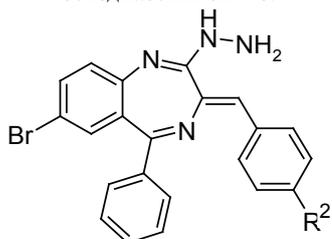


№	R ¹	R ²	Т. пл., °С	Выход, %	Цвет	Брутто-формула	Найдено, % Вычислено, %		
							С	Н	Н
4	H	H	165-172	87	желтый	C ₂₂ H ₁₅ BrN ₂ S	<u>62.65</u> 63.01	<u>6.12</u> 6.68	<u>3.89</u> 3.61
5	H	OCH ₃	140-143	88	желтый	C ₂₃ H ₁₇ BrN ₂ OS	<u>61.21</u> 61.48	<u>6.74</u> 6.23	<u>3.07</u> 3.81
6	CH ₃	OCH ₃	182-185	90	желтый	C ₂₄ H ₁₉ BrN ₂ OS	<u>62.59</u> 62.21	<u>6.57</u> 6.05	<u>3.78</u> 4.13

3) При кипячении 3-арилиден-7-бром-2-гидразино-5-фенил-3H-1,4-бенздиазепинов **7**, **8** в триэтилортоформиате (триэтилортоацетате), также были получены 4-арилиден-8-бром-6-фенил-4H-[1,2,4]триазоло[4,3-*a*][1,4]-бенздиазепины **9**, **10**, **11**, **12** [8]. Выход продуктов составил 80-90% (рис. 2).

Таблица 2

Состав и свойства 3-арилиден-7-бром-2-гидразино-5-фенил-1,2-дигидро-3H-1,4-бенздиазепинов 7-8.



№	R ²	Т. пл., °С	Выход, %	Цвет	Брутто-формула	Найдено, % Вычислено, %		
						С	Н	Н
7	H	177-181	91	желтый	C ₂₂ H ₁₇ BrN ₄	<u>63.76</u> 63.32	<u>13.24</u> 13.43	<u>4.21</u> 4.11
8	OCH ₃	202-209	86	желтый	C ₂₃ H ₁₉ BrN ₄ O	<u>61.32</u> 61.76	<u>12.08</u> 12.52	<u>4.79</u> 4.28

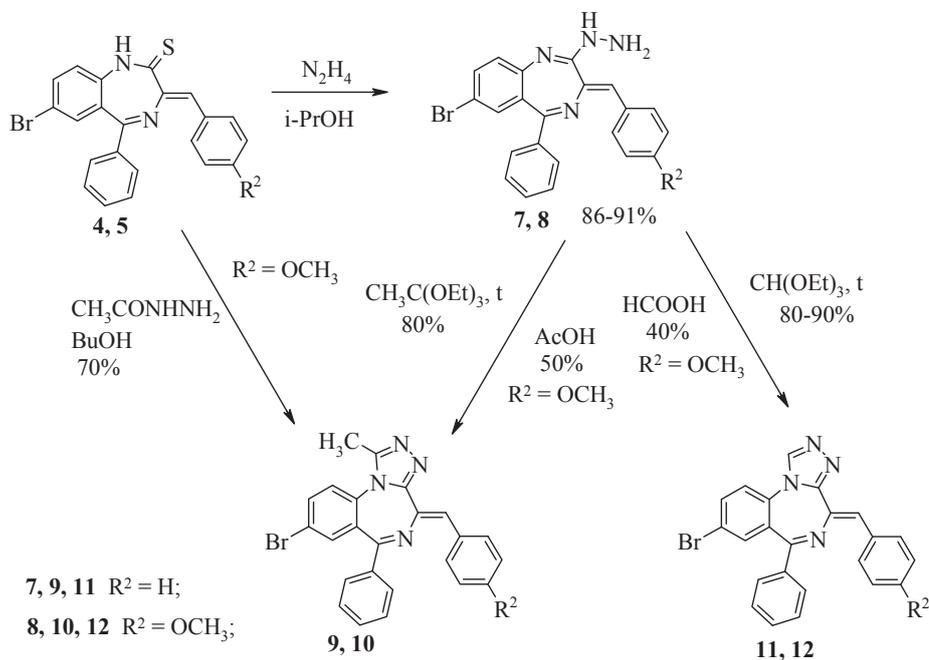
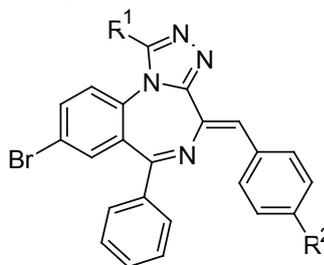


Рис. 2 Синтез 4-арилиден-8-бром-6-фенил-4H[1,2,4]триазоло[4,3-а][1,4]-бенздиазепинов (9, 10, 11, 12)

Таблица 3
Состав и свойства 4-арилиден-8-бром-1-метил-6-фенил-4H-[1,2,4]триазоло[4,3-а][1,4]-бенздиазепинов 9-12.



№	R^1	R^2	Т. пл., °С	Выход, %	Цвет	Брутто-формула	Найдено, %		
							Вычислено, %		
							С	Н	Н
9	H	H	95-100	90	желтый	$C_{23}H_{15}BrN_4$	$\frac{64.23}{64.65}$	$\frac{12.73}{13.11}$	$\frac{3.01}{3.54}$
10	H	OCH_3	242-244	80	желтый	$C_{24}H_{17}BrN_4O$	$\frac{62.50}{63.03}$	$\frac{12.67}{12.25}$	$\frac{4.31}{3.75}$
11	CH_3	H	244-247	89	желтый	$C_{24}H_{17}BrN_4$	$\frac{65.15}{65.32}$	$\frac{12.08}{12.69}$	$\frac{4.30}{3.88}$
12	CH_3	OCH_3	155-158	80	оранжевый	$C_{25}H_{19}BrN_4O$	$\frac{64.19}{63.70}$	$\frac{11.34}{11.89}$	$\frac{4.75}{4.06}$

Синтез 4-арилиден-8-бром-6-фенил-4H-тетразоло[1,5-a][1,4]-бенздиазепинов **13**, **14** осуществлялся в результате реакции 3-арилиден-7-бром-2-гидразино-5-фенил-3H-1,4-бенздиазепинов **7**, **8** с нитритом натрия при перемешивании компонентов на холоду в ледяной уксусной кислоте в течение 5 ч. [10]. Выход продуктов составил 65-70% (Рис. 3).

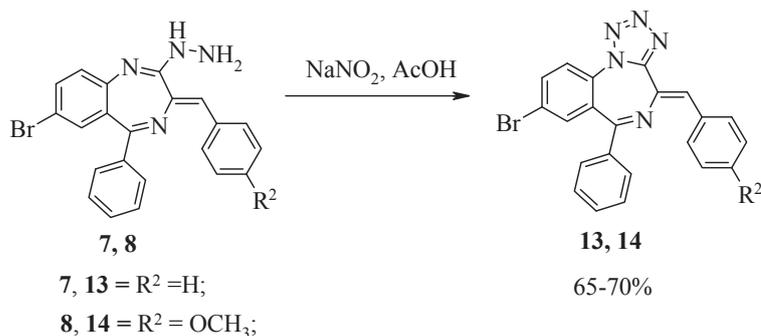
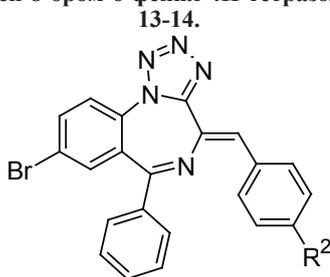


Рис. 3 Синтез 4-арилиден-8-бром-6-фенил-4H-тетразоло[1,5-a][1,4]-бенздиазепинов (**13**, **14**)

Строение синтезированных соединений **4-14** подтверждено методами масс-спектрометрии и спектроскопии ¹H ЯМР. Свойства соединений приведены в табл. 1-4, спектральные характеристики приведены в табл. 5.

Таблица 4

Состав и свойства 4-арилиден-8-бром-6-фенил-4H-тетразоло[1,5-a][1,4]-бенздиазепинов **13-14**.



№	R ²	Т. пл., °С	Выход, %	Цвет	Брутто-формула	Найдено, %		
						Вычислено, %		
						С	Н	Н
13	H	189-191	65	оранжевый	C ₂₂ H ₁₄ BrN ₅	61.30	16.12	4.03
						61.70	16.35	3.29
14	OCH ₃	225-227	70	оранжевый	C ₂₃ H ₁₆ BrN ₅ O	60.73	15.74	3.16
						60.28	15.28	3.52

В спектрах ЯМР ¹H соединений **4-14** (табл. 5) присутствуют сигналы всех типов протонов: синглет протона NH-группы (для соединений **4**, **5**, **6**) в интервале 9.75-9.89 м.д., мультиплет ароматических протонов 6.85-7.99 м.д. и синглет C-H протона у C=CH связи в третьем положении диазепинового цикла при 6.53-7.07 м.д.

В масс спектрах соединений **4-14** присутствует пик ожидаемых молекулярных ионов.

Таблица 5

Спектральные характеристики соединений 4-14.

№	Масс-спектры, m/z ($I_{\text{отн}}$, %)	Спектры ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.			
		NH (1H, c)	C=CH (1H, c)	H аром.	
4	420 (45), 387 (5), 343 (8), 307 (10), 222 (100)	9.89	6.80	7.05-7.82	
5	450 (37), 417 (3), 373 (5)	9.75	6.84	7.47-7.60	
6	464 (100), 448 (22), 416 (360)	-	6.53	6.85-7.93	
		NHNH ₂ (1H, c)	C=CH (1H, c)	H аром.	
7	418 (23), 341 (5)	6.17	7.07	7.24-7.81	
8	448 (55), 433 (8), 406 (5), 341 (10), 314 (12), 287 (11)	6.18	6.56	6.89-8.27	
		NCH=N (1H, c)	NCCH ₃ N (1H, c)	C=CH (1H, c)	H аром.
9	427 (100), 347 (5)	8.63	-	6.85	7.36-7.82
10	457 (100), 381 (7)	9.2	-	6.67	7.05-7.99
11	441 (100), 365 (5)	-	2.72	6.76	7.28-7.88
12	471 (100), 395 (10)	-	3.31	6.56	7.12-7.85
		-	-	C=CH (1H, c)	H аром.
13	429 (3), 399 (13), 374 (5), 285 (35)	-	-	6.94	7.29-7.98
14	458 (3), 431 (23), 416 (12), 285 (22)	-	-	6.92	6.98-7.94

Для соединений, содержащих OCH_3 и CH_3 группы: **5** ($p\text{-OCH}_3$) с (3H) 3.83 м.д.; **6** ($p\text{-OCH}_3$) с (3H) 3.80 м.д. и (CH_3) группа в 1-м положении диазепинового цикла с (3H) 3.77 м.д., **8** ($p\text{-OCH}_3$) группа: с (3H) 3.83 м. д., **10** ($p\text{-OCH}_3$) группа: с (3H) 3.83 м. д., **12** ($p\text{-OCH}_3$) группа с (3H) 3.79 м. д., **14** ($p\text{-OCH}_3$) группа с (3H) 3.88 м. д.

Экспериментальная химическая часть

Контроль за ходом реакции и чистотой полученных соединений осуществляли методом ТСХ на пластинках «Silufol UV-254» в системе метанол-хлороформ, 1:10 с проявлением в УФ-свете ($\lambda=254$ нм).

Спектры ЯМР ^1H регистрировали для ~2% растворов соединений в CDCl_3 и в $\text{DMSO } d_6$ на приборе Bruker (400 МГц), внутренний стандарт ТМС. Масс-спектры соединений получены методом электронного удара на масс-спектрометре МХ-1321, ионизирующее напряжение 70 эВ, температура камеры ионизации 220°C.

7-Бром-3-(4-метоксибензилиден)-5-фенил-1,2-дигидро-3H-1,4-бензодиазепин-2-тион (5).

Метод А. В круглодонной колбе 25 мл смешивают 2 г (4,62 ммоль) 7-бром-3-(4-метоксибензилиден)-5-фенил-1,2-дигидро-3H-1,4-бензодиазепин-2-она **2**, 10 мл

сухого пиридина и 1,23 г (5,54 ммоль) пентасульфида фосфора. Контроль за ходом реакции осуществлялся методом ТСХ по уменьшению количества исходного бенздиазепина. Смесь кипятят в течение 4 ч, при этом происходит сильное осмоление реакционной смеси, охлаждают, при перемешивании выливают в 300 мл ледяной воды и экстрагируют хлороформом. Хлороформные вытяжки отделяют, сушат над сульфатом натрия и упаривают в ротационном испарителе досуха. Образовавшееся масло кристаллизуют сначала из этанола, затем из бензола. Выход продукта 0,62 г (30%). $T_{пл}$ 140–143 °С.

Метод Б. В круглодонной колбе 25 мл смешивают 2 г (4,62 ммоль) 7-бром-3-(4-метоксибензилиден)-5-фенил-1,2-дигидро-3*H*-1,4-бенздиазепин-2-она **2**, 10 мл толуола и после доведения реакционной смеси до лёгкого кипения прибавляют 1 г (2,47 ммоль) реактива Лауссона. Контроль за ходом реакции осуществляется методом ТСХ по уменьшению количества исходного бенздиазепина. Смесь кипятят 1,5 ч, охлаждают и при перемешивании выливают в ледяную воду 200 мл. Продукт при этом начинает кристаллизоваться. Воду отделяют и продукт кристаллизуют из толуола или бензола. Выход продукта 1,87 г (90%). $T_{пл}$ 140–143 °С.

Соединения **4** и **6** получают по методу Б.

3-Бензилиден-7-бром-2-гидразино-5-фенил-3*H*-1,4-бенздиазепин (7).

В плоскодонной колбе 50 мл смешивают 1,0 г (2,38 ммоль) 3-бензилиден-7-бром-5-фенил-1,2-дигидро-3*H*-1,4-бенздиазепин-2-тиона **4**, 20 мл 2-пропанола и 0,67 г (13,32 ммоль) гидразин гидрата. Реакционную смесь перемешивают на магнитной мешалке при комнатной температуре. Контроль за ходом реакции осуществляется методом ТСХ по уменьшению количества исходного бенздиазепина. Реакция заканчивается через 12 ч. Реакционную смесь выливают в 200 мл ледяной воды. Выпавший продукт отфильтровывают, промывают водой, сушат и кристаллизуют из этанола. Выход продукта 0,90 г (91%). $T_{пл}$ 177–181 °С.

Соединение **8** получают в аналогичных условиях.

8-Бром-4-(4-метоксибензилиден)-6-фенил-4*H*-[1,2,4]триазоло[4,3-*a*][1,4]-бенздиазепин (10).

Метод А. В круглодонной колбе 15 мл смешивают 0,5 г (1,11 ммоль) 7-бром-2-гидразино-3-(4-метоксибензилиден)-5-фенил-3*H*-1,4-бенздиазепина **8** и 6 мл (0,17 моль) муравьиной кислоты. Реакция проводится на холоду в течение 18 ч. Контроль за ходом реакции осуществляется методом ТСХ по уменьшению количества исходного бенздиазепина. После окончания реакции реакционную смесь выливают в 100 мл воды, нейтрализуют 5 %-ным водным раствором соды, экстрагируют хлороформом и промывают водой 3 × 40 мл. Хлороформные вытяжки объединяют, сушат над сульфатом натрия и упаривают в ротационном испарителе досуха. Продукт кристаллизуют из бензола. Выход продукта 0,26 г (40%). $T_{пл}$ 242–244 °С.

Метод Б. В круглодонной колбе 15 мл смешивают 0,5 г (1,11 ммоль) 7-бром-2-гидразино-3-(4-метоксибензилиден)-5-фенил-3*H*-1,4-бенздиазепина **8**, 5 мл (30,0 ммоль) триэтилортоформиата и кипятят в течение 2 ч. Контроль за ходом реакции осуществляется методом ТСХ по уменьшению количества исходного бенздиазепина. После охлаждения реакционной смеси триэтилортоформиат упаривают в ротационном испарителе досуха. Продукт кристаллизуют из бензола. Выход продукта 0,41 г (80%). $T_{пл}$ 242–244 °С.

Соединение **9** получают по методу Б.

8-Бром-4-(4-метоксибензилиден)-1-метил-6-фенил-4H-[1,2,4] триазоло[4,3-а][1,4]-бенздиазепин (12).

Метод А. В круглодонной колбе 25 мл смешивают 1 г (2,22 ммоль) 7-бром-3-(4-метоксибензилиден)-5-фенил-1,2-дигидро-3H-1,4-бенздиазепин-2-тиона **5**, 0,28 г (6,0 ммоль) ацетилгидразина, 25 мл 1-бутанола и кипятят в инертной атмосфере в течение 24 ч. Контроль за ходом реакции осуществляется методом ТСХ по уменьшению количества исходного бенздиазепина. После охлаждения реакционную смесь выливают в 200 мл воды и продукт экстрагируют хлороформом. Хлороформные вытяжки сушат над сульфатом натрия и упаривают в ротационном испарителе досуха. Продукт кристаллизуют из смеси хлороформ : гептан – 1 : 2. Выход продукта 0,73 г (70%). $T_{пл.}$ 155-158 °С.

Метод Б. В круглодонной колбе 15 мл смешивают 0,5 г (1,11 ммоль) 7-бром-2-гидразино-3-(4-метоксибензилиден)-5-фенил-3H-1,4-бенздиазепина **8**, 5 мл (27,26 ммоль) триэтилортоацетата и кипятят в течение 2 ч. Контроль за ходом реакции осуществляется методом ТСХ по уменьшению количества исходного бенздиазепина. После охлаждения реакционной смеси триэтилортоацетат упаривают в ротационном испарителе досуха. Продукт кристаллизуют из смеси хлороформ : гептан – 1 : 2. Выход продукта 0,42 г (80%). $T_{пл.}$ 155-158 °С.

Метод В. В круглодонной колбе 15 мл смешивают 0,5 г (1,11 ммоль) 7-бром-2-гидразино-3-(4-метоксибензилиден)-5-фенил-3H-1,4-бенздиазепина **8**, 6 мл (0,1 моль) ледяной уксусной кислоты и кипятят в течение 6 ч. Контроль за ходом реакции осуществляется методом ТСХ по уменьшению количества исходного бенздиазепина. После охлаждения реакционной смеси уксусную кислоту упаривают в ротационном испарителе. Образовавшееся масло растворяют в хлороформе и промывают водой 3 × 30 мл. Хлороформные вытяжки отделяют, сушат над сульфатом натрия и упаривают в ротационном испарителе досуха. Продукт кристаллизуют из смеси хлороформ : гептан – 1 : 2. Выход продукта 0,26 г (50%). $T_{пл.}$ 155-158 °С.

Соединение **11** получают по методу Б.

4-Бензилиден-8-бром-6-фенил-4H-тетразоло[1,5-а][1,4]-бенздиазепин (13).

В плоскодонной колбе 15 мл смешивают 0,5 г (1,20 ммоль) 3-бензилиден-7-бром-2-гидразино-5-фенил-1,2-дигидро-3H-1,4-бенздиазепина **8**, 8 мл ледяной уксусной кислоты и при интенсивном перемешивании добавляют нитрит натрия. Плотнo закрывают колбу и продолжают перемешивание. Реакция проводится на холоду в течение 5 ч. Контроль за ходом реакции осуществляется методом ТСХ по уменьшению количества исходного бенздиазепина. После окончания реакции реакционную смесь выливают в 100 мл ледяной воды, нейтрализуют 5 %-ным водным раствором соды, экстрагируют хлороформом и промывают водой 3 × 30 мл. Хлороформные вытяжки отделяют, сушат над сульфатом натрия и упаривают в ротационном испарителе досуха. Продукт кристаллизуют из этанола. Выход продукта 0,33 г (65%). $T_{пл.}$ 189-191 °С.

Соединение **14** получают в аналогичных условиях.

Список литературы

1. Clow A., Glover V., Sandler M. Triazolam, an Anomalous Benzodiazepine Receptor Ligand: In Vitro Characterization of Alprazolam and Triazolam Binding // J. of Neurochemistry – 1985. – Vol. 45. – № 2. – P. 621-625.
2. Bottlaender M., Brouillet E., Varastet M., Breton C. Le, Schmid L., Fuseau C., Sitbon R., Crouzel C., Maziere M. In Vivo High Intrinsic Efficacy of Triazolam: A Positron Emission Tomography Study in Nonhuman Primates // J. of Neurochemistry – 1994. – Vol. 62. – № 3. – P. 621-625.
3. Lattmann E., Offel M., Poyner D.R., Arayarat P. Synthesis and Affinity of 4H-[1,2,4]-triazolo-[4,3-a]-[1,4]-benzodiazepines as selective cholecystokinin Ligands // Science J. – 2002. – 30(2). – P. 114-125.
4. Bock M. G., DiPardo R. M., Evans B. E., Rittle K. E., Veber D. F., Freidinger R. M., Chang R. S. L., Lotti V. J. Cholecystokinin Antagonists. Synthesis and Biological Evaluation of 4-Substitued 4H-[1,2,4] Triazolo[4,3-a][1,4]benzodiazepines // J. Med. Chem. – 1988. – № 31. – P. 176-181.
5. Павловський В. І., Бачинський С. Ю., Ткачук Н. А., Макан С. Ю., Андронати С. А., Симонов Ю. А., Филиппова І. Г., Гданець М. Синтез, структура и аффинитет к бензодіазепиновим рецепторам ЦНС 3-ариліден(гетариліден)-1,2-дигідро-3H-1,4-бенздіазепін-2-онов // ХГС. – 2007. – № 8. – С.1213-1225.
6. Vejdeck Z., Metys J., Protiva M. S-substituted derivatives of 8-chloro-6-(2-chlorophenyl)-1-mercaptomethyl-4H-s-triazolo[4,3-a]-1,4-benzodiazepine; synthesis and pharmacology // Collection Czechoslovak Chem. Commun. – 1983. – V. 48. – P. 123-135.
7. Vejdeck Z., Protiva M. Synthesis of two 1-substituted 8-bromo-6-(2-chlorophenyl)-4H-s-triazolo[4,3-a]-1,4-benzodiazepines // Collection Czechoslovak Chem. Commun. – 1983. – V. 48. – P. 1477-1482.
8. Evans B. E., Rittle K. E., Bock M. G., DiPardo R. M., Freidinger R. M., Whitter W. L., Gould N. P., Lundell G. F., Homnick C. F., Veber D. F. Design of Nonpeptidas Ligands for a Peptide Receptor: Cholecystokinin Antagonists. // J. Med. Chem. – 1987. –V. 30. – P. 1229-1239.
9. Meguro K., Tawada H., Miyano H., Sato Y., and Kuwada Y. Syntheses of 4H-s-Triazolo[4,3-a][1,4]benzodiazepines, Novel Tricyclic Psychosedatives // Chem. Pharm. Bull. – 1973. – V. 21(11). – P. 2382-2390.
10. US 3,717,653; Feb. 20, 1973. Triazolobenzodiazepines and their production. Jackson B. Hester, Jr., Gelesburg, Mich., assignor to the Upjohn Company, Kalamazzo, Mich.

В. І. Павловський, С. Ю. Бачинський, С. А. Андронати

Фізико-хімічний інститут ім. О. В. Богатського Національної академії наук України,
м. Одеса, Люстдорфська дорога 86, Одеса, 65080, Україна,
e-mail: medchem_department@ukr.net

СИНТЕЗ АНЕЛЬОВАНИХ СИСТЕМ ПО ПОЛОЖЕННЮ 1,2 НА ОСНОВІ 3-АРИЛІДЕН-5-ФЕНІЛ-1,2-ДИГІДРО-3H-1,4- БЕНЗДІАЗЕПІН-2-ОНІВ

Резюме

В результаті реакції 7-бром-5-арил-1,2-дигідро-3H-1,4-бенздіазепін-2-онів з реагентом Лауссона були синтезовані 7-бром-5-арил-3-ариліден-1,2-дигідро-3H-1,4-бенздіазепін-2-іони, з яких при реакції с гідразингідратом

були одержані 3-ариліден-7-бром-2-гідразино-5-феніл-3*H*-1,4-бенздіазепіни. Кондесацією 3-ариліден-7-бром-2-гідразино-5-феніл-3*H*-1,4-бенздіазепінів з триетилортоформіатом (триетилортоацетатом) або з мурашиною (оцтовою) кислотою були отримані 4-ариліден-8-бром-6-феніл-4*H*-[1,2,4]триазоло[4,3-*a*] [1,4]-бенздіазепіни. Останні також були отримані взаємодією 7-бром-5-арил-3-ариліден-1,2-дигідро-3*H*-1,4-бенздіазепін-2-тіонів з ацетилгідразином. 4-Ариліден-8-бром-6-феніл-4*H*-тетразоло[1,5-*a*][1,4]-бенздіазепіни були синтезовані в результаті реакції 3-ариліден-7-бром-2-гідразино-5-феніл-3*H*-1,4-бенздіазепінів з нітритом натрію.

Ключові слова: 3-ариліден-7-бром-5-феніл-1,2-дигідро-3*H*-1,4-бенздіазепін-2-они, реагент Лауссона, 3-ариліден-7-бром-5-феніл-1,2-дигідро-3*H*-1,4-бенздіазепін-2-тіони, 3-ариліден-7-бром-2-гідразино-5-феніл-3*H*-1,4-бенздіазепіни, 4-ариліден-8-бром-1-метил-6-феніл-4*H*-[1,2,4]триазоло[4,3-*a*] [1,4]-бенздіазепіни, 4-ариліден-8-бром-6-феніл-4*H*-[1,2,3,4]тетразоло[1,5-*a*] [1,4]-бенздіазепіни.

V. I. Pavlovsky, S. Y. Bachynskiy, S. A. Andronati

A. V. Bogatsky Physico-Chemical Institute of NAS of Ukraine

86, Lustdorfskaya doroga, Odessa, 65080, Ukraine, e-mail: medchem_department@ukr.net

**SYNTHESIS OF 1,2 FUSED SYSTEMS BASED ON
THE 3-ARYLIDENE-5-PHENYL-1,2-DIHYDRO-3*H*-1,4-
BENZODIAZEPINE-2-ONES**

Summary

By the reaction of 7-bromo-5-aryl-1,2-dihydro-3*H*-1,4-benzodiazepine-2-ones with Lawesson reagent, 7-bromo-5-aryl-1,2-dihydro-3*H*-1,4-benzodiazepine-2-tiones were synthesized from which 3-arylidene-7-bromo-2-hydrazino-5-phenyl-3*H*-1,4-benzodiazepines were obtained by the reaction with hydrazine hydrate. The condensation of 3-arylidene-7-bromo-2-hydrazino-5-phenyl-3*H*-1,4-benzodiazepines with triethylorthoformate (triethylorthoacetate) or formic acid (acetic acid) gave 4-arylidene-8-bromo-6-phenyl-4*H*-[1,2,4]triazolo[4,3-*a*][1,4]-benzodiazepines. Latter were also synthesized by the reaction of 7-bromo-5-aryl-1,2-dihydro-3*H*-1,4-benzodiazepine-2-tiones with acetylhydrazine. 4-Arylidene-8-bromo-6-phenyl-4*H*-[1,2,3,4]tetrazolo[1,5-*a*][1,4]-benzodiazepines were obtained by the reaction of 3-arylidene-7-bromo-2-hydrazino-5-phenyl-3*H*-1,4-benzodiazepines with sodium nitrite.

Key words: 3-arylidene-1,2-dihydro-3*H*-1,4-benzodiazepine-2-ones, Lawesson reagent, 3-arylidene-7-bromo-5-phenyl-1,2-dihydro-3*H*-1,4-benzodiazepine-2-tiones, 3-arylidene-7-bromo-2-hydrazino-5-phenyl-3*H*-1,4-benzodiazepines, 4-arylidene-8-bromo-1-methyl-6-phenyl-4*H*-[1,2,4]triazolo[4,3-*a*][1,4]-benzodiazepines, 4-arylidene-8-bromo-6-phenyl-4*H*-[1,2,3,4]tetrazolo[1,5-*a*][1,4]-benzodiazepines.

Стаття надійшла до редакції 20.01.13

УДК 541.49+546.814

И. И. Сейфуллина, Е. Э. Марцинко, Е.А. ЧебаненкоОдесский национальный университет, кафедра общей химии и полимеров
ул. Дворянская 2, Одесса, 65082, Украина**КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ Sn (IV)
С ГИДРОКСИКАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ**

В статье представлен обзор литературы, относящийся к комплексным соединениям олова (IV) с гидроксикарбонowymi кислотами. Приведены результаты исследований комплексообразующей способности кислоты Льюиса – тетрахлорида олова (IV) в сочетании с ионами s-, d-металлов по отношению к гидроксикарбонowym кислотам, полученные в последние годы на кафедре общей химии и полимеров ОНУ имени И.И. Мечникова.

Ключевые слова: тетрахлорид олова, лимонная кислота, ксиларовая кислота, гомо- и гетерометаллические (s-, d-) координационные соединения олова (IV), кристаллическая структура.

В течение 2006-2011 годов на кафедре общей химии и полимеров ОНУ имени И. И. Мечникова был синтезирован ряд новых комплексов германия (IV) с широко используемыми в медицине, пищевой промышленности кислотами: винной, яблочной, лимонной, ксиларовой (тригидроксиглутаровой). С использованием в качестве структурных блоков существующих в системах GeO_2 – гидроксикарбонoвая кислота – H_2O соответствующих комплексных германатных кислот, было получено ≈ 40 гомометаллических соединений с экзoлигандами и гетерометаллических с s-, d-элементами [1-8]. Они были структурно охарактеризованы. Многие из них оказались биологически активными, нетоксичными [9-16], перспективными для создания на их основе лекарственных препаратов, а также катализаторов процесса поликонденсации [17]. Это свидетельствовало о целесообразности продолжения и расширения исследований в данном направлении: синтезировать аналогичные координационные соединения с оловом (IV) – электронным аналогом германия (IV), тем более, что в последнее время в литературе появилась информация о биологической активности оловоорганических соединений [18-26].

В организме человека олово содержится в следующих количествах: в мышцах – 0.33-2.4, костях – 1.4, волосах – 0.05-1.5, печени – 0.1-1.0, ногтях – 12.0, эмали зубов – 93.0, дентине – 0.21-123.0 мг/кг [27]. Его дефицит сопровождается замедлением роста и привеса, деформацией зубов, нарушением минерального состава внутренних органов, ухудшением слуха. Олово входит в состав желудочного фермента гастрин, оказывает влияние на активность флавиновых ферментов, выполняет функцию катализатора редокс-реакций, способно ускорять процессы роста. Препараты олова используются в ветеринарной практике местно, оказывают бактерицидное и фунгицидное действие, возможно их применение при эпиплепсии, заболевании глаз [28]. Для лечения желтухи новорожденных используют препарат, содержащий Sn-гем – дихлоро(протопорфирин IX)олово(IV). Причина заболевания – медленное обезвреживание печенью новорожденных билирубина (желчного пигмента желто-красного цвета), а Sn-гем может быстро уменьшить количество билирубина в кровяном русле, так как является эффективным ингибитором активности фермента гемоксидазы в печени, селезенке, почках и коже.

Раствор трибутилбензоата олова в смеси пропилового спирта с водой используют как эффективное противогрибковое средство, а препарат «сталинон» на основе $(C_2H_5)_2SnJ_2$ – против фурункулёза [29].

Имеются сведения о комплексообразовании оловоорганических соединений с гидроксикарбоновыми кислотами. Совокупностью методов потенциометрического, спектрофотометрического, спектроскопии (1H ЯМР, Мессбауэр) охарактеризованы комплексы диэтилолова (IV), существующие в растворах яблочной и винной кислот [30]. По данным рН-метрии построена диаграмма их распределения в зависимости от рН, определены константы устойчивости. Доказано, что процесс комплексообразования сопровождается депротонированием. Полученные величины второй константы депротонирования ($pK=7.81$ и 6.73 для растворов малатного и тартратного комплекса соответственно) указывают на то, что в координацию вовлекаются не только карбоксильные, но и депротонированные гидроксильные группы. Это подтверждено также методом 1H ЯМР спектроскопии на основании обнаруженной неэквивалентности CH_2 протонов в случае малатного комплекса и в результате дополнительного исследования методом Мессбауэр спектроскопии замороженных растворов. Теоретические расчеты в рамках возможных стереоизомеров октаэдра, тетраэдра, тригональной бипирамиды, только в последнем случае привели к согласованию результатов исследований методами потенциометрии, 1H ЯМР и Мессбауэр спектроскопии. Из экспериментальных данных нельзя было выбрать из четырёх подобных структур (рис. 1), содержащих то ли гидроксогруппу кислоты, то ли OH^- – как самостоятельный лиганд.

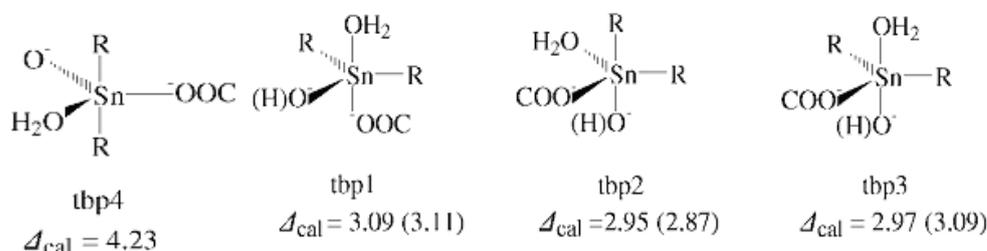


Рис. 1. Предполагаемые схемы строения комплексов диэтилолова (IV) с яблочной и винной кислотами [30]

При сравнении с данными, полученными для малатного комплекса авторы пришли к выводу, что этильная группа располагается в транс-положении (tbp4). Малатный и тартратный комплексы устойчивы до рН 6.0 и 5.2, соответственно, а затем в растворе появляются гидролизованные формы. Характерно, что в отличие от комплексов, которые в твердом виде представляют собой олигомеры или линейные полимеры [19, 31], в растворах были обнаружены только моноядерные тригонально-бипирамидальной геометрии.

Потенциометрически исследовано взаимодействие моноэтилтрихлорида олова с лимонной кислотой [32], в результате которого, по полученным данным, образуется комплекс состава $[MHCitr(OH)_3]^{3-}$, где $M = CH_3Sn^{3+}$. Термодинамически (потенциометрия и калориметрия) и спектроскопически (1H ЯМР и ^{119}Sn Мессбауэр) было охарактеризовано комплексообразование катиона диметилолова (IV) с

лимонной кислотой в водном растворе. В системе зафиксировано наличие шести достаточно стабильных форм комплексов: $[(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{Citr})]^-$; $\{[(\text{CH}_3)_2\text{Sn}]_2(\text{Citr})_2\}^{2-}$; $[(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{HCitr})]$; $[(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{Citr})\text{OH}]^{2-}$; $\{[(\text{CH}_3)_2\text{Sn}]_2(\text{Citr})\text{OH}\}$; $\{[(\text{CH}_3)_2\text{Sn}]_2(\text{Citr})(\text{OH})\}^{2-}$ [33].

В работе [34] была получена диаграмма комплексных форм, существующих в данном растворе в зависимости от pH (рис. 2).

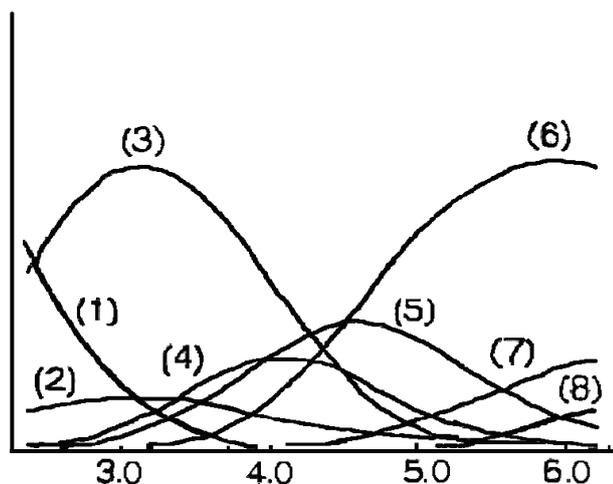


Рис. 2. Диаграмма распределения различных форм в системе $[\text{SnMe}_2^{2+}] = [\text{Citr}^{3-}] = 4 \cdot 10^{-3}$ моль л^{-3} :
 (1) – $[\text{SnMe}_2^{2+}]$; (2) – $[\text{SnMe}_2(\text{OH})]^-$; (3) – $[\text{SnMe}_2(\text{H}_2\text{Citr})]$;
 (4) – $[\text{SnMe}_2(\text{Citr})]$; (5) – $[\text{SnMe}_2(\text{HCitr})]$; (6) – $[\text{SnMe}_2(\text{Citr})(\text{OH})]^-$;
 (7) – $[\text{SnMe}_2(\text{Citr})]^{2-}$; (8) – $[\text{SnMe}_2(\text{OH})_2]$ [34]

В 2006 году в журнале *Applied Organometallic Chemistry* [35] была опубликована обзорная статья, посвященная образованию и стабильности моно-, ди- и триметилстаннато(IV)карбоксилатным комплексам, в том числе малатным (Mal) и цитратным (Citr), существующим в растворе. По результатам потенциометрических измерений установлено, что с яблочной кислотой только $\text{CH}_3\text{Sn}^{3+}$ как катион образует комплексы состава $\text{M}(\text{Mal})\text{OH}$ и $\text{M}(\text{Mal})(\text{OH})_2$ ($\lg K = 6.35$ и 2.54 соответственно). С лимонной кислотой было зафиксировано существование самых различных форм комплексов: моноядерных, протонированных, гидролизированных и полиядерных в зависимости от катиона $\text{CH}_3\text{Sn}^{3+}$, $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}^{2+}$, $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}^+$ (табл. 1).

Авторы [35] продолжили исследования в данном направлении. Свою следующую статью [36] они посвятили калориметрическому определению термодинамических параметров (ΔG° , ΔH° и $T\Delta S$) исследованных систем, в частности CH_3SnCl_3 , $(\text{CH}_3)_2\text{SnCl}_2$, $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$ – яблочная(лимонная) кислоты – вода. Были предложены равновесия, существующие в этих системах, и проведена их оценка с использованием специальных компьютерных программ. Термодинамические параметры образования различных комплексных форм приведены в табл. 2.

Таблица 1

Константы образования комплексных форм в системе
(CH₃)_xSn^(4-x) – лимонная кислота при I = 0 моль л⁻¹ и t = 25 °С [35]

Комплексная форма	logβ _{нар} [*]		
	(CH ₃)Sn	(CH ₃) ₂ Sn	(CH ₃) ₃ Sn
MCitr	12.81		
M(Citr)OH	9.26		
M(Citr)(OH) ₂	3.84		
M(Citr)(OH) ₃	-3.56		
MCitr		7.71	
M(Citr)H		12.348	
M(Citr)OH		1.85	
M ₂ (Citr) ₂		17.43	
M ₂ (Citr)OH		8.44	
M ₂ (Citr)OH ₂		3.854	
MCitr			3.367
M(Citr)H			8.908
M(Citr)H ₂			13.381

* Значение logβ относится к равновесию: pM + qCitr + rH₂O ⇌ M_p(Citr)_q(OH)_r + rH.

Таблица 2

Термодинамические параметры образования комплексных форм в системах CH₃Sn³⁺ – яблочная(лимонная кислота) при I=0 моль·л⁻¹ и t=25°С [36]

Комплексная форма	logK	-ΔG ^{0b}	ΔH ^{0b}	TΔS ^{0b}
M(Mal)OH	7.8	44.8	7.5	52.3
M(Mal)(OH) ₂	6.0	34.2	7.5	41.7
M(Mal)(OH) ₃	5.0	28.5	5.6	34.1
MCitr	12.8	73.1	-15.0	58.1
M(Citr)OH	10.8	61.4	2.5	63.9
M(Citr)(OH) ₂	7.3	41.7	4.4	46.1
M(Citr)(OH) ₃	5.5	31.6	7.1	38.7

Аналогичные данные для систем (CH₃)₂Sn²⁺{(CH₃)₃Sn⁺} – лимонная кислота приведены ниже (табл. 3).

Таблица 3

Термодинамические параметры образования комплексных форм для систем $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}^{2+}\{(\text{CH}_3)_3\text{Sn}^+\}$ – лимонная кислота при $I=0$ моль·л⁻¹ и $t=25^\circ\text{C}$ [36]

М	Комплексная форма	logK	$-\Delta G^{0b}$	ΔH^{0b}	$T\Delta S^{0b}$
$(\text{CH}_3)_2\text{Sn}^{2+}$	MCitr	7.7	44.0	6.5	50.5
	M(Citr)H	5.9	33.8	6.3	40.1
	M(Citr)OH	4.7	26.9	-0.7	26.2
$(\text{CH}_3)_3\text{Sn}^+$	MCitr	3.4	19.2	5.3	24.5
	M(Citr)H	2.5	14.2	6.0	20.2
	M(Citr)H ₂	2.1	12.0	9.4	21.4

В результате авторам [35, 36] удалось получить сравнительную характеристику стабильности координационных оловоорганических соединений с карбоксилатными лигандами в зависимости от числа протонированных и депротонированных карбоксильных групп, гидроксогрупп, присутствующих в молекулах лигандов, а также от заряда катиона алкилолова (IV).

Информация о комплексобразовании тетрахлорида олова (IV) с гидроксикарбоновыми кислотами в растворе ограничивается буквально несколькими статьями. На основании данных полученных методами поляриметрии, pH-метрии и мессбауэровской спектроскопии в растворе SnCl_4 с d-винной кислотой в широком диапазоне pH=2-11 образуются гидрокситартратные комплексы состава 1:2, причем депротонирование винной кислоты начинается в сильноокислой области pH [37].

Сделано предположение, что комплексы $[\text{Sn}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{Tart})_2]^{4+}$ (pH=2); $[\text{Sn}(\text{OH})_4(\text{HTart})_2]^{6-}$ (pH=4); $[\text{Sn}(\text{OH})_4(\text{Tart})_2]^{8-}$ представляют собой искаженные октаэдры, имеющие в плоскости 4OH – группы, а молекулы винной кислоты присоединяются в аксиальном положении через атом кислорода карбоксильных групп, что обуславливает их более сильную оптическую активность. Их характерной особенностью является наличие фрагмента $\text{Sn}(\text{OH})_4$, который с течением времени, по видимому, превращается в SnO_2 , что согласуется с выводами [37].

В последние годы в связи с выявленной биологической активностью (антимикробная, противовоспалительная, противоопухолевая) [18-26] оловоорганических комплексов с биолигандами, возрос интерес к исследованию их структурных особенностей. Получено ряд таких соединений с самыми разнообразными органическими биолигандами [38-40], в том числе и карбоксилатными [41-43].

В работе [39] представлены, в частности, данные о синтезе, свойствах, кристаллической структуре, противоопухолевой активности продуктов взаимодействия триметилхлорида (**а**) и трибутилхлорида (**б**) олова $\{(\text{R}_3\text{Sn})_2[\text{C}_2\text{H}_4\text{O}(\text{COO})_2]\}_n$ (R = Me: **а**; Bu: **б**) с яблочной кислотой. Соединения **а** и **б** были получены по схеме (см. схему 1) взаимодействием R_3SnCl с яблочной кислотой соответственно в мольных соотношениях 2:1 в присутствии этилата натрия в метаноле в атмосфере азота. Полученные соединения были идентифицированы совокупностью данных ИК, ЯМР (¹H, ¹²C, ¹¹⁹Sn) – спектроскопии, термогравиметрии. На рисунке 3 показано, что комплекс **а** имеет полимерное строение.

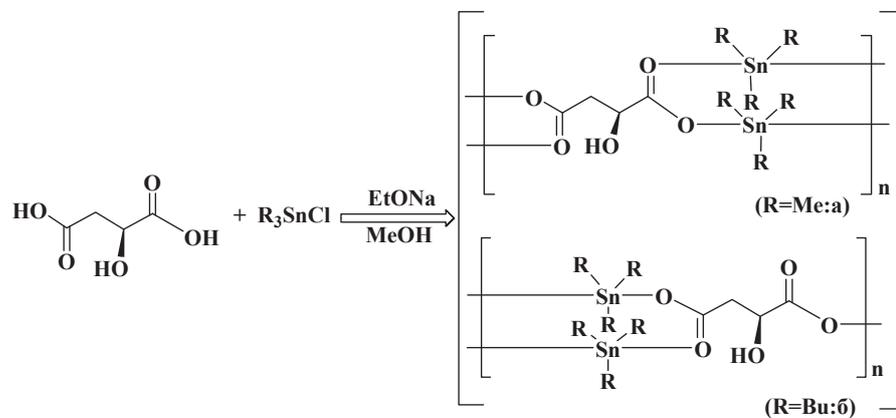


Схема 1.

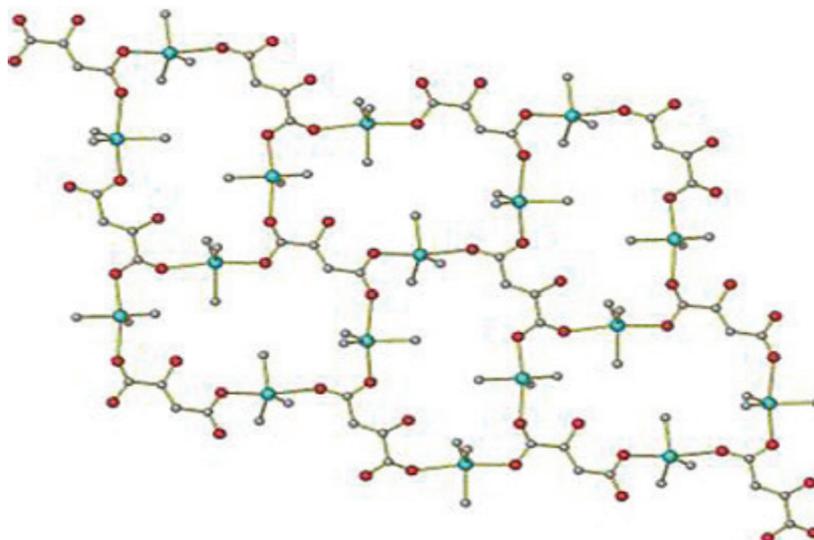


Рис. 3. 2D каркасная кристаллическая структура комплекса а [39]

Его 2D каркасную структуру составляют 22-членные циклы. Последние формируются из повторяющихся единиц (рис. 4)

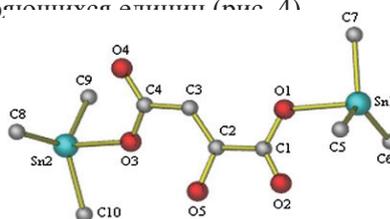


Рис. 4. Повторяющийся фрагмент в комплексе а [39]

Каждая депротонированная молекула яблочной кислоты проявляет себя как тетрадентатный лиганд. Происходит формирование тригонально-бипирамидального полиэдра олова, при этом аксиальные положения занимают кислородные атомы лиганда. При увеличении длины алифатической цепи (метил – бутил) в катионе олова структура комплекса изменилась. На рисунках 5 – 7 представлены повторяющаяся единица, 1D зигзагообразная цепь и 2D супрамолекулярная структура комплекса **б**. В ней за счет межмолекулярных C-H...O связей формируется 2D супрамолекулярная каркасная структура. В комплексе **б** в результате образования цепочечной структуры карбоксилатные группы мостикового лиганда связывают два оловянных центра разного типа: Sn(1)-пента- и Sn(2)-тетракоординированный. В случае Sn(2) реализуются три связи с бутильной группой и одна с атомом кислорода, формируется искажённый тетраэдр. В отличие от него полиэдр Sn(1) – искажённая тригональная бипирамида.

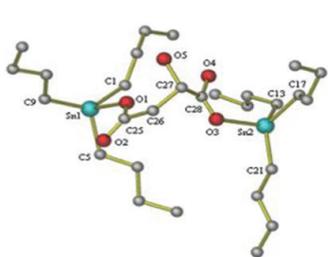


Рис. 5. Повторяющийся фрагмент в комплексе б [39]

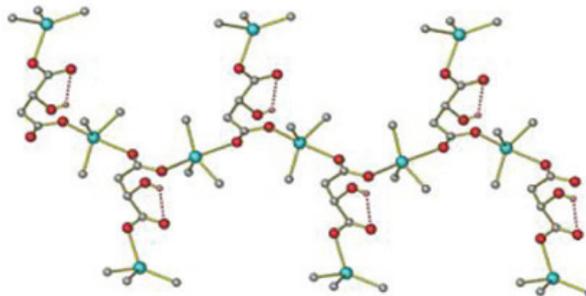


Рис. 6. 1D полимерная цепь комплекса б [39]

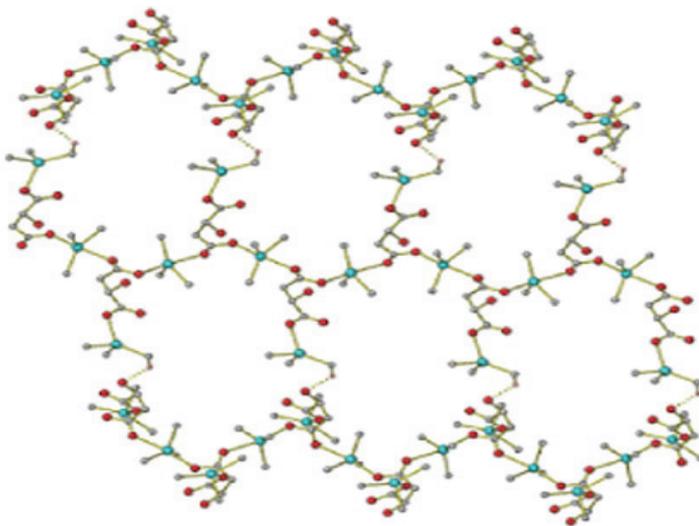
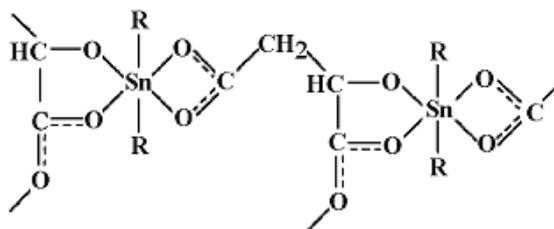


Рис. 7. 2D каркасная структура комплекса б, образующаяся за счет межмолекулярных связей C-H...O [39]

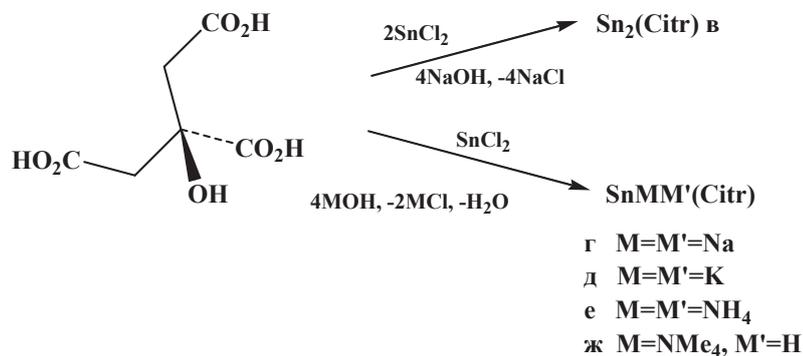
Насыщение внутренней координационной сферы происходит с участием двух атомов кислорода, расположенных аксиально, и трех бутильных атомов углерода в экваториальной плоскости. Следует отметить, что соединения **а** и **б** проявляют более высокую противоопухолевую активность по сравнению с ранее изученными этими же авторами [44].

Комплексное оловоорганическое соединение с яблочной кислотой также было получено и с катионом дибутилолова [45]. На основании данных элементного анализа ИК-, Раман и ^{119}Sn Мессбауэр спектроскопии, полученных для рассматриваемого комплекса, авторы предложили для него следующую схему строения:



Эта схема согласуется с информацией о частотах валентных колебаний $\nu(\text{OH})$, $\nu(\text{C}=\text{O})$, $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ и $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$. В ИК-спектре комплекса отсутствуют полосы $\nu(\text{OH})$ и $\nu(\text{C}=\text{O})$ (3416 см^{-1} и 1731 см^{-1} соответственно, имеющиеся в спектре свободной яблочной кислоты) и появляются $\nu_{\text{as}}(\text{COO})=1568$ и $\nu_{\text{s}}(\text{COO})=1402\text{ см}^{-1}$, свидетельствующие о том, что в результате координации к олову (IV) произошло депротонирование гидроксильной и двух карбоксильных групп. Разница $\Delta\nu = \nu_{\text{as}}(\text{COO}) - \nu_{\text{s}}(\text{COO}) = 165,9\text{ см}^{-1}$ указывает на бидентатное связывание карбоксильных групп мостикового лиганда, как и представлено на выше приведенной схеме. Координационный полиэдр двух атомов олова одинаковый (октаэдр) в отличие от описанных в статье [39].

Информация, имеющаяся в литературе о комплексных соединениях катиона Sn^{4+} , выделенных в твердом виде, в настоящее время весьма ограничена. Взаимодействием SnCl_2 и лимонной кислоты в щелочной среде были получены различные цитраты [38]:



Кристаллический комплекс **ж** $(\text{NMe}_4)[\text{Sn}(\text{HCitr})]$, удалось выделить из эквимольной смеси SnCl_2 и H_4Citr , при добавлении в водный раствор метанола. Интересным оказался тот факт, что при выдерживании на воздухе исходного водного раствора **ж**, он превращался в вязкую жидкость, из которой кристаллизовался продукт другого состава. При расшифровке структуры полученных кристаллов методом РСА, установлено, что данное соединение является продуктом окисления и представляет собой бисцитратный комплекс четырехвалентного олова $[\text{NMe}_4]_2[\text{Sn}(\text{HCitr})_2] \times 3.5\text{H}_2\text{O}$, состоящий из анионов $[\text{Sn}(\text{HCitr})_2]^{2-}$, катионов тетраметиламмония и кристаллизационных молекул воды.

Применение оловянной фольги в пищевой промышленности, в частности, для покрытия внутренней поверхности пакетов с фруктовыми соками стимулировало интерес исследователей к изучению электрохимического поведения олова в цитратных буферных растворах [46-48]. В результате электрохимических экспериментов из раствора лимонная кислота – лимоннокислый натрий (pH=3) в твердом виде был выделен комплекс $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2]$ [49]. Проведено его ИК-спектроскопическое изучение: получен набор основных полос поглощения функциональных групп (COOH, OH), ответственных за образование связей с Sn(IV). Предложена модель структуры комплекса (рис.8), для нее рассчитан теоретический ИК-спектр. Его сравнение с полученным экспериментально показало хорошее соответствие. Однако методом рентгеноструктурного анализа рассматриваемый комплекс не был охарактеризован.

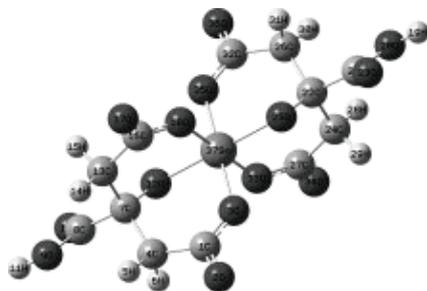
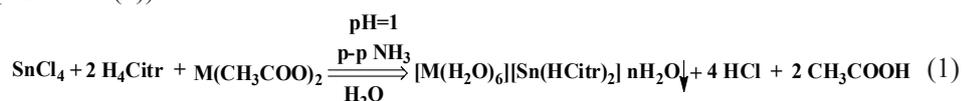


Рис. 8. Теоретическая структура $[\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2]^{2-}$ [49]

К тому же, следует отметить, что сведения о координационных соединениях, полученных взаимодействием SnCl_4 с гидроксикарбоновыми кислотами мы в литературе не нашли.

В связи с этим были начаты исследования комплексообразующей способности кислоты Льюиса – тетрахлорида олова по отношению к гидроксикарбоновым кислотам, а именно лимонной и ксиларовой.

Из систем SnCl_4 – лимонная кислота – соль s-, d-металла – вода при создании pH среды ~ 1 удалось выделить в твердом виде гетерометаллические бис(цитрато)станнаты (IV) с ионами s- и d-металлов: $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Sn}(\text{HCitr})_2] \times n\text{H}_2\text{O}$ (M=Mg, n=4 (1); Mn, n=2 (2); Fe, n=4 (3); Co, n=4 (4); Ni, n=4 (5); Cu, n=4 (6); Zn, n=3 (7) (уравнение (1)).



Состав, свойства и строение комплексов были установлены с помощью совокупности физических и химических методов исследования. Изучен термолиз соединений **1-7** (рис. 9).

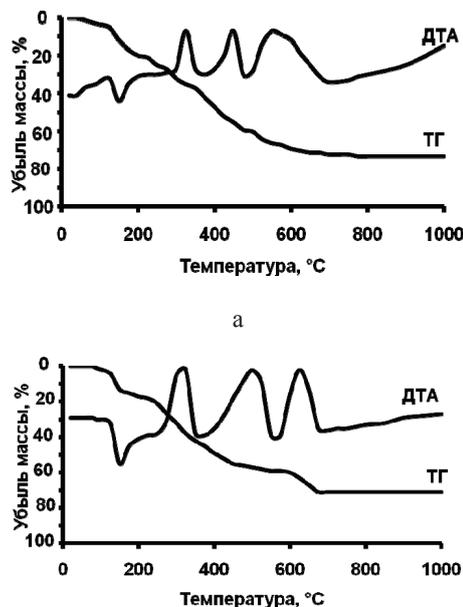


Рис. 9. Термограммы комплексов а – 1, б – 2

На первом этапе для них наблюдался эндотермический эффект в интервале температур $\sim 90-270\text{ }^{\circ}\text{C}$, при котором происходила убыль массы, соответствующая удалению определенного числа от 8 до 10 молекул воды (рис. 9). Дальнейшее повышение температуры (после $270\text{ }^{\circ}\text{C}$) сопровождалось рядом экзоэффектов, при которых начиналось разложение комплексов. Продукты глубокого термического распада **1-7** ($1000\text{ }^{\circ}\text{C}$) в соответствии с их массой представляли собой смесь диоксида олова и соответствующего металла.

Однотипный характер термолиза комплексов **1-7**, косвенно указывает на образование соединений аналогичного строения.

ИК-спектры указанных комплексов (**1-7**) также подобны (табл. 4).

Их интерпретация проведена в соответствии с данными теоретически рассчитанного ИК-спектра бисцитратного комплекса олова (IV), описанного в [88]. В ИК-спектрах отмечено наличие полос $\nu(\text{C}=\text{O})$, характерных для свободных карбоксильных групп, $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$, $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ карбоксилатных и $\nu(\text{C}-\text{O})$ групп алколятного типа, а также $\nu(\text{Sn}-\text{O})$.

Из этого следует, что в связях с комплексообразователем участвуют кислороды депротонированных карбоксильных и гидроксильной групп. По-видимому, происходит образование разнометалльных комплексов катион-анионного типа поскольку в их ИК-спектрах присутствуют полосы деформационных и маятниковых колебаний воды ($\delta(\text{H}_2\text{O}) \sim 1640\text{ см}^{-1}$, $\rho(\text{H}_2\text{O}) \sim 720\text{ см}^{-1}$), характерных для гексааквакомплексов металлов.

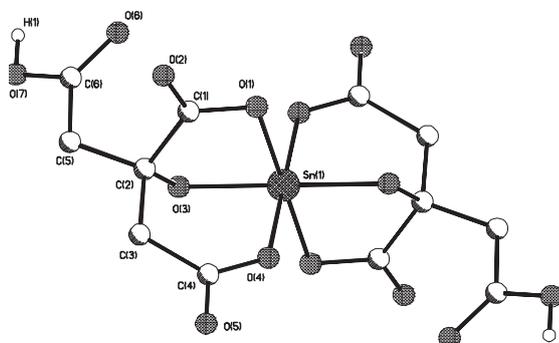
Таблица 4

Характеристические частоты в ИК-спектрах бисцитратостаннатных комплексов с двухвалентными металлами 1-7

Отнесение ν , см ⁻¹	Комплекс						
	1	2	3	4	5	6	7
$\nu(\text{C}=\text{O})$ (COOH)	1702	1707	1710	1708	1711	1706	1712
$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$	1680 1614	1685 1610	1689 1608	1692 1599	1695 1600	1687 1605	1688 1609
$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$	1417 1347	1418 1358	1416 1346	1418 1360	1417 1346	1416 1348	1418 1359
$\nu(\text{C}-\text{O})$	1079	1077	1073	1078	1075	1068	1080
$\delta(\text{H}_2\text{O})$	1640	1639	1638	1639	1639	1638	1639
$\rho(\text{H}_2\text{O})$ маятниковые	719	720	718	720	719	720	719
$\nu(\text{Sn}-\text{O})$	550	549	548	550	547	548	549
$\nu(\text{M}-\text{O})$		481	482	499	498	486	518

Это нашло подтверждение в результате рентгеноструктурного анализа **1**, **4**, **5**.

Установлено, что они изоструктурны, построены из центросимметричных октаэдрических катионов $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ и анионов $[\text{Sn}(\text{HCitr})_2]^{2-}$ (рис. 10) и кристаллизационных молекул воды [50].

Рис. 10. Структура комплексного аниона $[\text{Sn}(\text{HCitr})_2]^{2-}$ в **1**, **4**, **5** [50]

В мономерном центросимметричном комплексном анионе $[\text{Sn}(\text{HCitr})_2]^{2-}$ атом Sn координирован по вершинам слегка искаженного октаэдра тремя парами атомов кислорода трех сортов двух тридентатно-бис(хелатных) лигандов HCitr^{3-} : гидроксильным O(3), а-карбоксилатным O(1) и б-карбоксилатным O(4). Вторая – протонированная – б-карбоксилатная ветвь $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ в координации с атомом Sn не участвует.

В центросимметричном катионе $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (M= Mg, Co, Ni) ион металла координирован по вершинам слегка искаженного октаэдра атомами кислорода шести молекул воды.

В кристаллах комплексные катионы $M(H_2O)_6^{2+}$ и анионы $[Sn(HCit)_2]^{2-}$ объединены непосредственно между собой и через кристаллизационные молекулы воды водородными связями в трехмерный каркас. В образовании водородных связей участвуют все 11 имеющихся донорных атома водорода – пяти молекул воды и гидроксильной группы некоординированной протонированной β -карбоксилатной ветви CH_2CO_2H . Роль акцепторов водородных связей выполняют три координированных и три некоординированных атома кислорода лиганда $HCit^{3-}$. На рис. 11 приведена упаковка молекул в кристалле **1**.

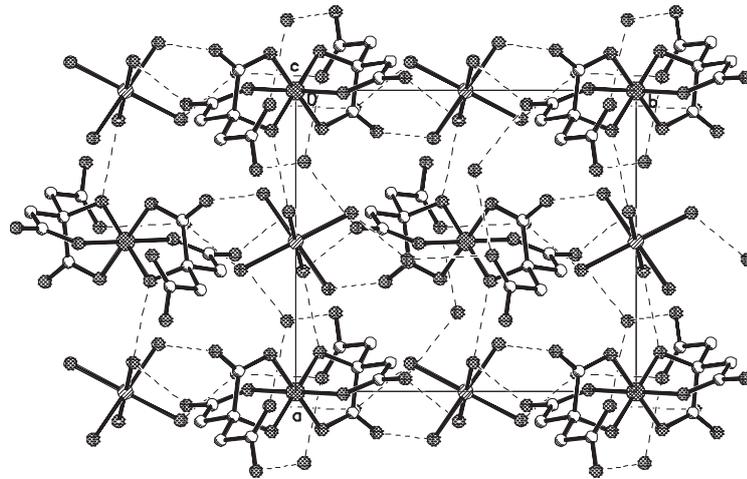
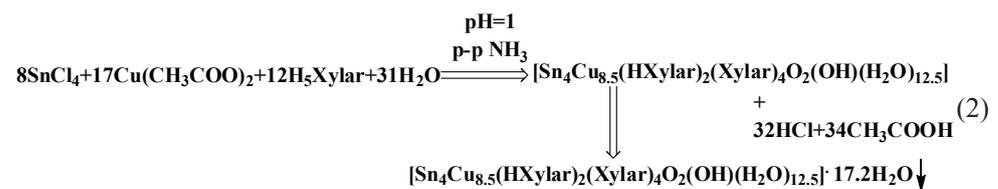


Рис. 11. Упаковка молекул в кристалле **1** [50]

Из систем $SnCl_4$ – ксиларовая кислота – ацетат меди – вода при создании pH среды ~ 1 удалось выделить ксиларатный пористый координационный полимер $[Sn_4Cu_{8,5}(HXylar)_2(Xylar)_4O_2(OH)(H_2O)_{12,5}] \times 17.2H_2O$ (**8**).

Процесс его образования описывается уравнением (2):



В результате рентгеноструктурного анализа установлено, что комплекс **8** построен из centrosymmetric гетерометаллических фрагментов $[Sn_4Cu_6(HXylar)_2(Xylar)_4O_2(H_2O)_6]$ (A) (рис. 12), в которые входят атомы меди Cu1-3 и олова Sn1,2. Мостики $Cu4(OH)_{0,5}(H_2O)_{2,5}$ объединяют единицы A в цепочки, направленные вдоль оси *c* (рис. 13) [51]. Мостики $Cu5(OH)(H_2O)$ связывают фрагменты A в слои, перпендикулярные оси *c*. Совместно атомы Cu4,5 формируют каркас, в пустотах которого находятся молекулы кристаллизационной воды.

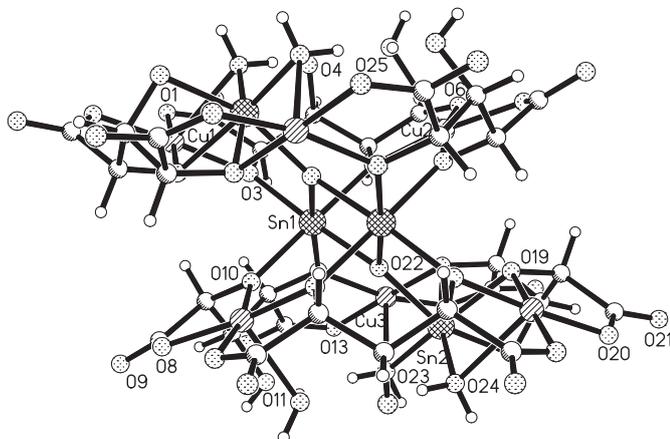


Рис. 12. Центросимметричные гетерометаллические фрагменты $[\text{Sn}_4\text{Cu}_6(\text{HXylar})_2(\text{Xylar})_4\text{O}_2(\text{H}_2\text{O})_6]$ (A) в **8** [51]

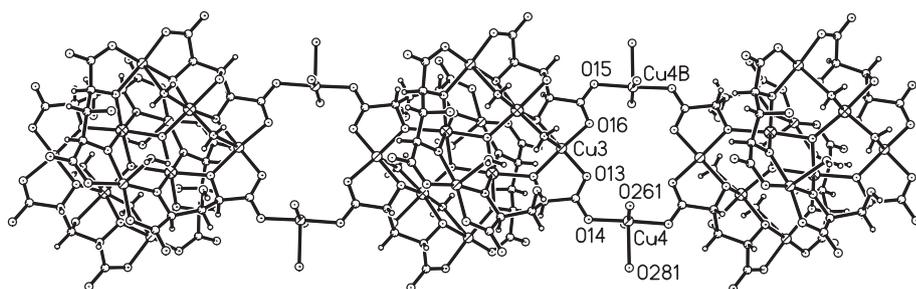


Рис. 13. Упаковка фрагментов $[\text{Sn}_4\text{Cu}_6(\text{HXylar})_2(\text{Xylar})_4\text{O}_2(\text{H}_2\text{O})_6]$ в кристалле **8** [51]

Проведен анализ пустот в каркасе (гипотетическая структура с полностью заселенной позицией Cu5 и без кристаллизационных молекул воды) с помощью программы PLATON [51]. Выявлено 29 позиций с расстояниями большими 1 \AA до ближайшей Ван-дер-Ваальсовой сферы атомов каркаса (рис. 14).

В структуре **8** локализованы 15 позиций кристаллизационных молекул воды, из которых только три (O105, 108, 109) упорядочены, остальные двенадцать частично заселены или статистически неупорядочены. Две из этих молекул воды (O103, 111) замещают неупорядоченный фрагмент (Cu5O29-31). Кристаллическая структура **8** стабилизирована водородными связями с участием полимерных комплексных молекул и сольватных молекул H_2O .

Произведено отнесение основных полос поглощения в ИК-спектре комплекса **8**. Присутствует сильная, широкая ($3389 - 3211 \text{ см}^{-1}$) полоса валентных колебаний $\nu(\text{OH})$ (молекул воды, гидроксильных и карбоксильных групп). Такого же типа интенсивная полоса отмечена в области $1645 - 1613 \text{ см}^{-1}$, что может быть объяснено наличием в структуре комплекса координированных молекул воды и карбоксилатных групп. С последним согласуется присутствие $\nu_s(\text{COO}^-) = 1392 \text{ см}^{-1}$

[52]. Полосы средней интенсивности 1128, 1059, 993 cm^{-1} , вероятнее всего относятся к колебаниям $\nu(\text{C-O-M})$ карбоксилатных и депротонированных гидроксогрупп, связанных с металлами [7, 53, 54]. На координацию последних указывают также ряд полос: 822, 804 ($\delta(\text{O-C=O}) + \nu(\text{MO})$) [55], 624, 573, 485 cm^{-1} , ответственных за колебания связей Sn-O-Sn [52, 38] и Sn-O, очевидно, отличающихся по длине и энергии [56], а также 440 $\text{cm}^{-1} - \nu(\text{Cu-O})$ [53].

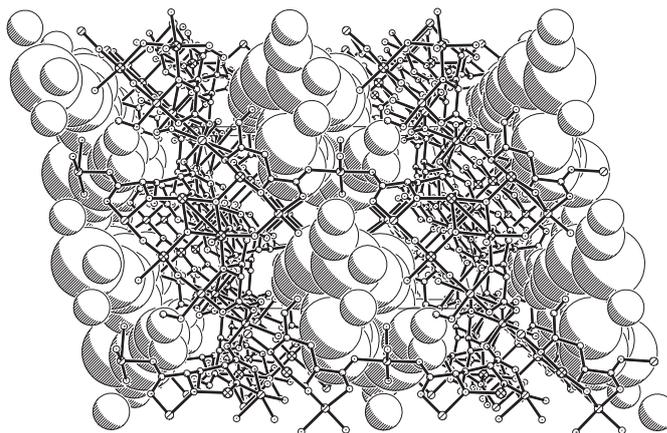


Рис. 14. Пустоты в каркасе 8 [51]

В результате сравнения данных РСА и ИК-спектроскопии отмечено, что отнесение основных полос поглощения функциональных групп, ответственных за пространственную организацию полиэдров Sn(IV) и Cu(II) вполне соответствует структуре **8**, несмотря на её сложность.

Следует отметить, что комплекс **8**, состоящий из «металл-органических каркасов» (металлические узлы связанные органическими лигандами – мостиками), относится к микропористым металлоорганическим координационным полимерам – новому классу соединений, имеющих перспективы широкого практического применения, прежде всего для сорбции, хранения газов, разделения смесей и катализа. Изучение его строения и свойств относится к междисциплинарной области, охватывающей химию координационных соединений, супрамолекулярную химию и материаловедение.

Список литературы

1. Сейфуллина И.И., Песарогло А.Г., Марцинко Е.Э. и др. Бисцитратогерманатные комплексы с органическими катионами. Кристаллическая структура $(\text{HNic})_2[\text{Ge}(\text{HCit})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ // Журн. неорган. химии. – 2006. – Т. 51, №12. – С. 2010-2017.
2. Сейфуллина И.И., Песарогло А.Г., Марцинко Е.Э. и др. Синтез, свойства и кристаллическая структура гидрата бис(цитрато)германата дифенилгуанидиния $(\text{HDphg})_2[\text{Ge}(\text{HCit})_2] \cdot 1.08\text{H}_2\text{O}$ // Журн. неорган. химии. – 2007. – Т. 2, № 4. – С. 550-555.
3. Марцинко Е.Э., Сейфуллина И.И., Миначева Л.Х. и др. Синтез, свойства, молекулярная и кристаллическая структура тетрагидратадиантипирилметаний бис(m-тарtrato) дигидроксо-дигерманата (IV) $(\text{HDam})_2[\text{Ge}_2(\text{m-Tart})_2(\text{OH})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ // Журн. неорган. химии. – 2008. – Т. 53, № 11 – С. 1814-1822.

4. *Pesaroglo A.G., Martsinko E.E., Seifullina I.I. et al.* The Coordination Polymer Triaquabarium- μ -bis(citrato) germanate Trihydrate: Synthesis, Properties, Molecular and Crystal Structure of $\{[\text{Ge}(\mu\text{-HCit})_2\text{Ba}(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ // *Rus. J. of Inorg. Chem.* – 2010. – Vol. 55, № 9. – P. 1366-1372.
5. *Марцинко Е.Э., Песарогло А.Г., Сейфуллина И.И. и др.* Бис(цитрато)германаты двухвалентных 3d-металлов (Fe, Co, Ni, Cu, Zn). Кристаллическая и молекулярная структура $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ge}(\text{HCit})_2] \times 4\text{H}_2\text{O}$ // *Журн. неорган. химии.* – 2011. – Т. 56, № 8. – С. 1247-1253.
6. *Марцинко Е.Э., Сейфуллина И.И., Песарогло А.Г.* Получение и характеристика разнометалльных комплексов s(Na, K, Mg, Ca, Sr)-металлов на основе бис(цитрато)германатной кислоты // *Укр. хим. журн.* – 2011. – Т. 77, № 9. – С. 3-6.
7. *Марцинко Е.Э., Песарогло А.Г., Миначева Л.Х. и др.* Синтез, свойства, молекулярная и кристаллическая структура дигидрата бис(диакваквупрато- μ_3 -тригидроксилгугларато) германата(IV) гексааквамеди(II) $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ge}(\mu_3\text{-Thgl})_2\{\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3\}_2]2\text{H}_2\text{O}$ // *Журн. неорган. химии.* – 2011. – Т. 56, № 2. – С. 228-234.
8. *Марцинко Е.Э., Миначева Л.Х., Сейфуллина И.И. и др.* Гетероядерные бис(m-тригидроксоглугларато)дигидроксодигерманаты (IV) щелочных металлов. Кристаллическая и молекулярная структура $\text{K}_4[\text{Ge}_2(\text{m-Thgl})_2(\text{OH})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ // *Журн. неорган. химии.* – 2012. – Т. 57, № 3. – С. 393-400.
9. *Лук'янчук В.Д., Сейфуллина И.И., Висоцький А.А. и ін.* Скринінг і порівняльна оцінка церебропротекторної активності координаційних сполук германію на моделі закритої черепно-мозкової травми // *Ліки.* – 2006. – № 5-6. – С. 38-41.
10. *Варбанец Л.Д., Рзаева О.Н., Сейфуллина И.И. и др.* Влияние координационных соединений германия на активность ряда гликозидаз // *Мікробіол. журн.* – 2007. – Т. 69, №3. – С. 11-18.
11. *Пат. № 20555* и, Україна, МПК(2006) А62К 35/30. Спосіб фармакологічної корекції закритої черепно-мозкової травми / *Лук'янчук В.Д., Сейфуллина И.И., Висоцький А.А., Марцинко О.Е., Песарогло О.Г.;* № 10903; Заявл. 16.10.2006; Опубл. 15.01.2007, Бюл. № 1.
12. *Лук'янчук В.Д., Висоцький А.А., Марцинко О.Е. і ін.* Розробка режиму дозування координаційної сполуки германію з нікотиновою і винною кислотами в умовах закритої черепно-мозкової травми методом двох факторного експерименту // *Військова медицина України.* – 2007. – Т. 7, № 3. – С. 80-85.
13. *Шубчинська А.С., Варбанець Л.Д., Сейфуллина И.И. і ін.* Вплив координаційних сполук германію на біосинтез і активність протеаз *Vacillus sp.* та *Yarrowia lipolytica* // *Мікробіол. журн.* – 2008. – Т. 70, № 4. – С. 3-9.
14. *Лук'янчук В.Д., Житіна І.О., Сейфуллина И.И. і ін.* Скринінг і порівняльна оцінка протиішемічної ефективності серед координаційних сполук германію при гострій цереброваскулярній недостатності // *Фармаколог. та лікар. токсикологія.* – 2010. – Т. 14-15, № 1-2. – С. 61-64.
15. *Лук'янчук В.Д., Шутка А.А., Сейфуллина И.И. і ін.* Порівняльна протигіпоксична активність координаційних сполук германію // *Одеський медичний журнал.* – 2010. – Т. 118, №2. – С. 11-13.
16. *Лук'янчук В.Д., Житіна І.О., Кравець Д.С. і ін.* Експериментально-математичний аналіз режиму застосування потенційного нейропротектора ОК-7 при церебральному і ішемічному інсульті // *Одеський медичний журнал.* – 2011. – Т. 128, №6. – С. 19-21.
17. *Марцинко Е.Э., Сейфуллина И.И., Песарогло А.Г. і ін.* Влияние бисцитратных (малатных) германиевых кислот на процесс поликонденсации малеинового ангидрида с этиленгликолем // *Журн. прикл. химии* – 2007. – Т. 80, №10. – С. 1670-1673.
18. *Al-Najjar A. A., Mohamed M. M. A., Shoukry M. M. et al.* Interaction of dipropultin (IV) with amino acids, peptides, dicarboxylic acids and DNA constitutes // *J. Coordinat. Chem.* – 2006. – Vol. 59, Is.2. – P. 193-206.
19. *Gajda-Schrantz K., Nagy L., Kuzmann E. et al.* Coordination sphere symmetry of di-n-butyltin(IV) complexes containing ligands with {O,O} donor atoms // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* – 1998. – Vol. 232, № 1-2. – P. 151-158.
20. *Nagy L., Pellerito L., Fiore T. et al.* Equilibrium, Structural and Biological Activity Studies on [Organotin(IV)]^{nr} Complexes // *Advances in Organometallic Chem.* – 2008. – Vol. 57. – P. 353-447.
21. *Pellerito L., Nagy L.* Organotin(IV)^{nr} complexes formed with biologically active ligands: equilibrium and structural studies, and some biological aspects // *Coordinat. Chem. Rev.* – 2002. – Vol. 224. – P. 111-150.
22. *Buck B., Mascioni A., Que L. et al.* Dealkylation of Organotin Compounds by Biological Dithiols: Toward the Chemistry of Organotin Toxicity // *J. Am. Chem. Soc.* – 2003. – Vol. 125, № 44. – P. 9-15.
23. *Saxena A. K., Miller L., Huber F.* Organotin compounds and cancer chemotherapy // *Appl. Organometal. Chem.* – 2003. – Vol. 17, № 10. – P. 781-787.
24. *Gielen M., Biesemans M., Willem R.* Organotin compounds: from kinetics to stereochemistry and antitumour activities // *Appl. Organometal. Chem.* – 2005. – Vol. 19, № 4. – P. 440-450.
25. *Gielen M.* Tin-based antitumour drugs // *Appl. Organometal. Polym.* – 2005. – Vol. 19. – P.440-447.

26. *Gianguzza A., Giuffre O., Piazzese D. et al.* Aqueous solution chemistry of alkyltin(IV) compounds for speciation studies in biological fluids and natural waters // *Coordinat. Chem. Rev.* – 2012. – Vol. 256. – P. 222-239.
27. Скальный А. В. Химические элементы в физиологии и экологии человека. – М.: Мир, 2004. – 215 с.
28. *Ленский А.С. Белавин И.Ю., Быликин С.Ю.* Биофизическая и бионеорганическая химия. – М.: МИА, 2008. – 408 с.
29. *Киселёв Ю. М., Добрынина Н. А.* Химия координационных соединений. – М.: Академия, 2007. – 343 с.
30. *Gajda-Schranz K., Nagy L., Fiore T. et al.* /Equilibrium and spectroscopic studies of diethyltin(IV) complexes formed with hydroxymono- and di-carboxylic acids and their thioanalogues // *J. Chem. Soc.* – 2002. – P. 152–158.
31. *Gajda-Schranz K., Nagy L., Kuzmann E. et al.* Symmetry of the co-ordination sphere of di-n-butyltin(IV) in complexes with sulfanylcarboxylic acids // *J. Chem. Soc.* – 1997. – №12. – P. 2201-2206.
32. *Foti C., Gianguzza A., Sammartano S.* Interaction of alkyltin (IV) compounds with ligands of interest in the speciation of natural fluids: carboxylate and hydrocarboxylate complexes of monomethyltin (IV) trichloride // *Soc. Chim. Italiana.* – 2002. –Vol. 92, № 7-8. – P. 705-715.
33. *Cardiano P., Giuffre O., Pellerito L. et al.* Thermodynamic and spectroscopic study of the binding of dimethyltin(IV) by citrate at 25°C // *Appl. Organometal. Chem.* – 2006. – Vol. 20. – P. 425–435.
34. *Arena G., Contino A., Musumeci S. et al.* Formation and Stability Constants of Dimethyltin(IV) Complexes Tripolyphosphate, and Nitritotriacetate in Aqueous Solution // *J. Chem. Soc.* – 1990. – P. 3383-3387.
35. *De Robertis A., Gianguzza A., Giuffre O. et al.* Interaction of methyltin(IV) compounds with carboxylate ligands. Part 1: formation and stability of methyltin(IV)–carboxylate complexes and their relevance in speciation studies of natural waters // *Appl. Organometal. Chem.* – 2006. – Vol. 20. – P. 89–98.
36. *De Stefano C., Gianguzza A., Giuffr'ea O. et al.* Interaction of methyltin(IV) compounds with carboxylate ligands. Part 2: formation thermodynamic parameters, predictive relationships and sequestering ability // *Appl. Organometal. Chem.* – 2008. – Vol. 22. – P. 30–38.
37. *Запольный А.Е., Храмов А.С., Глебов А.Н.* Исследование комплексообразования олова (IV) с d-винной кислотой методами мессбауэровской спектроскопии и поляриметрии // *Коорд. химия.* – 1992. – Т. 18, №8. – С. 835-839.
38. *Deacon P. R., Mahon M. F., Waterflier P. C.* Synthesis and characterization of tin (II) and tin (IV) citrates // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* – 1997. – P. 3705-3712.
39. *Ma C. L., Zhang S. L., Zhang R. F.* Chiral self-assembly of triorganotin complexes: Syntheses, characterization, crystal structures and antitumor activity of organotin(IV) complexes containing (R)-(+)-methylsuccinic acid, (S)-(+)-methylglutaric acid and L-(-)-malic acid ligands // *Polyhedron.* – 2012. – Vol. 31. – P. 478–485.
40. *Zhang Rufen, Ren Yun, Wang Qingfeng et al.* Syntheses and Characterization of 2D and 3D Organotin Polymer with Phenylsuccinic Acid and Trimethyltin Chloride Under Different Conditions // *J. Inorgan. Organometal. Polym.* – 2010. – Vol. 20. – P. 399–404.
41. *Ma C., Wang Q., Zhang R.* Self-Assembly of Triorganotin Complexes: Syntheses, Characterization, and Crystal Structures of Dinuclear, 1D Polymeric Chain, and 2D Network Polymers Containing Chiral (+)-(1R,3S)-Camphoric Acid and meso-cis-4-Cyclohexene-1,2-dicarboxylic Acid Ligands // *European J. Inorgan. Chem.* – 2008. – №11. – P. 1926–1934.
42. *Li Shun-Li, Ping Guang-Ju, Liu Jie et al.* A novel chiral 3D supramolecular framework based on organotin cluster // *Inorg. Chem. Commun.* – 2008. – Vol. 11. – P.220-228.
43. *Tiekink E. R.* Structural chemistry of organotin carboxylates: a review of the crystallographic literature // *Appl. Organometal. Chem.* – 1991. – Vol. 5, № 1. – P. 1-23.
44. *Zhang P. L., Gao W. Y., Turner S.* Gleevec (STI-571) inhibits lung cancer cell growth (A549) and potentiates the cisplatin effect in vitro // *Mol. Cancer.* – 2003. – Vol.2. – P. 40-48.
45. *Gajda-Schranz K., Nagy L., Kuzmann E. et al.* Coordination sphere symmetry of di-n-butyltin(IV) complexes containing ligands with {O,O} donor atoms // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* – 1998. – Vol. 232, № 1. – P. 151 – 158.
46. *Gervasi C. A., Alvarez P. E., Fiori Bimbi M. V. et al.* Comparative cyclic voltammetry and SEM analysis of tin electrodes in citrate buffer solutions // *J. Electroanal. Chem.* – 2007. – Vol. 601, № 1-2. – P. 194–204.
47. *Gervasi C.A., Fiori Bimbi M.V., Alvarez P. E. et al.* Characterization of anodic tin passive films formed in citrate buffer solutions // *J. Electroanal. Chem.* – 2009. – Vol. 625, № 1. – P. 60–68.
48. *Gervasi C. A., Palacios P. A., Fiori Bimbi M. V.* Electrochemical studies on the anodic behavior of tin in citrate buffer solutions // *J. Electroanal. Chem.* – 2010. – Vol. 639, № 1-2. – P. 141–146.
49. *Bichara L. C., Bimbi M. V., Gervasi C. A. et al.* Evidences of the formation of a tin(IV) complex in citric–citrate buffer solution: A study based on voltammetric, FTIR and ab initio calculations // *J. Molec. Struct.* – 2012. – P. 95–101.

50. Марцинко Е. Э., Миначева Л. Х., Чебаненко Е. А. и др. Условия образования гетерометаллических комплексов в системах GeCl_4 (SnCl_4) – лимонная кислота – $\text{M}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ – H_2O . Кристаллическая и молекулярная структура $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ge}(\text{HCit})_2] \times 4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Cu}, \text{Zn}$) и $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Sn}(\text{HCit})_2] \times 4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Co}, \text{Ni}$) // Журн. неорган. химии. – 2013. – Т. 58, № 5. – С. 588-595.
51. Сергиенко В.С., Чебаненко Е.А., Марцинко Е.Э. и др. Синтез и физико-химическая характеристика ксиларатного пористого Sn-Cu координационного полимера. Структура $[\text{Sn}_4\text{Cu}_{8.5}(\text{HL})_2(\text{L})_4\text{O}_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_{12.5}] \times 17.2\text{H}_2\text{O}$ // Кристаллография. – 2013. – Т. 58, № 2. – С. 222-227.
52. Korsunsky V. I., Antonov P. G., Lutsko T. P. Dimeric structure of the complex anion $[(\text{SnCit})_4\text{Pt}(\text{m-SnCit})_2\text{Pt}(\text{SnCit})_4]^{6-}$ ($\text{Cit}^{3-} = \text{OOC-CH}_2\text{-C}(\text{OH})(\text{COO})\text{-CH}_2\text{-COO}$) with two bridging tin atoms obtained by the method of radial distribution functions of atoms in powder samples and in solution // Polyhedron. – 1992. – Vol. 11, № 11. – P. 1403-1409.
53. Накамото К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений / [пер. с англ. Л. В. Христенко]. – М.: Мир, 1991. – 536 с.
54. Гар Т. К., Минаев Н. А., Миронов В. Ф. и др. Инфракрасные спектры поглощения соединений германия. – М.: Наука, 1977. – 217 с.
55. Кужушкин Ю. Н. Химия координационных соединений. – М.: Высшая школа, 1985. – 455 с.
56. Feng S., Tang Y., Xiao T. Anodization, Precursor Route to Flowerlike Patterns Composed of Nanoporous Tin Oxide Nanostrips on Tin Substrate // J. Phys. Chem. – 2009. – Vol. 113. – P. 4809–4813.

Стаття надійшла до редакції 22.01.13

І. Й. Сейфулліна, О. Е. Марцинко, О. А. Чебаненко

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

КООРДИНАЦІЙНІ СПОЛУКИ SN (IV) З ГІДРОКСИКАРБОНОВИМИ КИСЛОТАМИ

Резюме

В статті представлено огляд літератури, який відноситься до комплексних сполук стануму (IV) з гидроксикарбоновими кислотами. Наведено результати досліджень комплексоутворюючої здатності кислоти Льюїса – тетрахлориду стануму (IV) в сукупності з йонами s-, d-металів по відношенню до гидроксикарбонових кислот, які були отриманні в останні роки на кафедрі загальної хімії та полімерів ОНУ імені І.І. Мечникова.

Ключові слова: тетрахлорид стануму, лимонна кислота, ксиларова кислота, гомо- і гетерометалічні (s-, d-) координаційні сполуки стануму (IV), кристалічна структура.

I. I. Seifullina, E. E. Martsinko, E. A. Chebanenko

Odessa Mechnikov National University, Department of General Chemistry and Polymers,
Dvoryanskaya St., 2, Odessa, 65026

COORDINATION COMPOUNDS SN (IV) WITH HYDROXYCARBOXYLIC ACIDS

Summary

This article presents a review of the literature, related to complex compounds of tin (IV) with hydroxycarboxylic acids. Results of investigations of complexing ability of a Lewis acid – tin tetrachloride (IV) in combination with the s-, d-metals ions relative to hydroxycarboxylic acids, obtained in recent years at the Department of General chemistry and polymers ONU I. I. Mechnikov.

Key words: tin tetrachloride, citric acid, xylaric acid, homo- and heterometallic (s-, d-) coordination compounds of tin (IV), the crystal structure.

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

Т. Л. Ракитская¹, Т. А. Киосе^{1,2}, А. А. Эннан²¹Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова, кафедра неорганической химии и химической экологии, ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082, Украина. E-mail: TLR@edu.onu.ua²Физико-химический институт защиты окружающей среды и человека, ул. Преображенская, 3, Одесса, 65082, Украина

ЗАВИСИМОСТЬ ЗАЩИТНЫХ СВОЙСТВ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО КАТАЛИЗАТОРА ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА И ЭФФЕКТИВНОГО ВРЕМЕНИ КОНТАКТА

Установлена зависимость защитных свойств катализатора низкотемпературного окисления монооксида углерода кислородом воздуха от концентрации СО и эффективного времени контакта.

Ключевые слова: монооксид углерода, окисление, катализатор, трепел, время контакта.

Монооксид углерода (СО) – широко распространенный газообразный токсикант, особая опасность которого состоит в невозможности его органолептического обнаружения. Поэтому, во избежание отравления СО, попадающего с неорганизованными выбросами в рабочие помещения потенциально опасных производств, рекомендуется применение средств индивидуальной защиты органов дыхания (СИЗОД), снаряженных активным катализатором окисления СО. Основной недостаток современных СИЗОД от СО – значительная масса (до 1,7 кг), эргономические неудобства при эксплуатации и незначительное время защитного действия.

Несмотря на большое число запатентованных составов катализаторов для низкотемпературной очистки воздуха от СО, на практике в СИЗОД в основном используются гопкалит и Pd/Al₂O₃, выпускаемые промышленным способом [1]. Эти катализаторы имеют существенные недостатки: отравляемость парами воды для гопкалита, высокое содержание палладия в случае катализатора Pd/Al₂O₃. В 80-е годы прошлого столетия была выпущена опытная партия катализатора КНО-Т, представляющего собой галогенидные комплексы палладия(II) и меди(II), закрепленные на носителе диатомитового происхождения – трепеле ТЗК-М [2-4]. Однако КНО-Т обеспечивал очистку воздуха от монооксида углерода ниже ПДК (20 мг/м³) только при эффективном времени контакта газовой смеси (ГВС) с катализатором не менее 1,36 с и поэтому такой катализатор рационально использовать лишь в установках санитарной очистки воздуха [1]. Вопрос разработки более активного катализатора низкотемпературного обезвреживания монооксида углерода, пригодного для снаряжения СИЗОД, является актуальным. При этом необходимо было решить вопрос замены импортируемого из России трепела ТЗК-М отечественным природным сырьем.

Предыдущие исследования показали перспективность использования в качестве носителей комплексов Pd(II) и Cu(II) природных сорбентов Украины разного минералогического и химического состава – цеолитов (клиноптилолит,

морденит), бентонитов, дисперсных кремнеземов (трепел), базальтового туфа (БТ) [5]. Все перечисленные носители, кроме трепела, требуют предварительной активации кислотно-термальным способом, что может ограничить их применение в промышленном производстве катализаторов окисления монооксида углерода. Предварительные исследования показали, что для повышения активности катализатора на основе природного трепела (Тр(К)) (Коноплянское месторождение, Кировоградская обл.) достаточно прокалить его при 300 °С в течение одного часа в воздушной среде (300-Тр(К)) [6].

Цель работы – изучить зависимость защитных свойств катализатора состава $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/300-Tp(K)$ низкотемпературного окисления монооксида углерода кислородом от начальной концентрации СО в газовой смеси и эффективного времени контакта.

Методика эксперимента

В работе использовали природный трепел (ТУ У 14.2-00374485-004:2005) предварительно прокаленный при 300 °С в течение 1 ч.

Образцы катализатора получали методом импрегнирования по влагоемкости, для чего 10 г трепела со средним размером зерен 1,5 мм пропитывали 5 мл раствора, содержащего хлорид палладия(II), нитрат меди(II) и бромид калия в определенном соотношении. Полученную влажную массу сушили в воздушной среде при температуре 110 °С до постоянной массы, после чего выдерживали в эксикаторе над раствором (30-35 %) серной кислоты в течение 1 ч.

Образцы испытывали в проточной по газу термостатированной при 20 °С установке, в реакторе с неподвижным слоем катализатора. Размеры реактора, дисперсность образцов и линейная скорость газовой смеси (ГВС) отвечали режиму идеального вытеснения и протеканию реакции в кинетической области.

ГВС с определенной концентрацией СО получали путем разбавления концентрированного газа (98-99 об. % СО) очищенным с помощью фильтров, заполненных фильтрующим материалом ФП и активированным углем марки СКН-К, воздухом до необходимой концентрации – 100; 200; 300, 400 мг/м³.

Начальную и конечную концентрации монооксида углерода определяли с помощью газоанализатора 621ЭХ 04 («Аналитприлад», Украина) чувствительностью 2 мг/м³. Влажность ГВС ($j_{ГВС}$) поддерживали постоянной (67 %).

Скорость реакции рассчитывали по формуле:

$$W = \frac{\alpha(C_{CO}^H - C_{CO}^K)}{m_k}, \text{ моль/(г·с)}, \quad (1)$$

где $w = 1,68 \times 10^{-2}$ – объемный расход ГВС, л/с; C_{CO}^H , C_{CO}^K – начальная и конечная концентрации СО, моль/л; m_k – масса катализатора, г.

Принимая во внимание первый порядок реакции по СО и протекание процесса в кинетической области, для стационарных участков экспериментальных кинетических кривых константу скорости реакции находили по формуле

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

где τ' – эффективное время контакта ГВС с катализатором, с.

Опытное количество окисленного СО ($Q_{\text{он}}$) определяли с учетом экспериментальной функции $\Delta C_{\text{CO}}^{\text{K}} - \tau$. Степень превращения СО ($\eta_{\text{ст}}$) и число каталитических циклов (n) на моль Pd(II) ($Q_{\text{Pd(II)}}$) рассчитывали по формулам:

$$\eta_{\text{ст}} = \frac{(C_{\text{CO}}^{\text{H}} - C_{\text{CO}}^{\text{K}})}{C_{\text{CO}}^{\text{H}}} \cdot 100, \% \quad (3)$$

$$n = Q_{\text{он}} / Q_{\text{Pd(II)}} \quad (4)$$

Результаты и их обсуждение

Начальную концентрацию монооксида углерода в ГВС варьировали от 100 до 400 мг/м³. В качестве примера, на рис. 1 показаны данные по изменению C_{CO}^{K} во времени при окислении монооксида углерода кислородом в присутствии катализатора $\text{K}_2\text{PdCl}_4\text{-Cu(NO}_3)_2\text{-KBr/300-Tr(K)}$ массой 10 г. Кинетические кривые характеризуются выходом на стационарные участки.

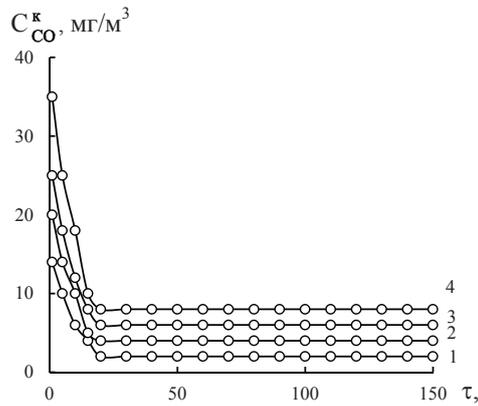


Рис. 1. Изменение C_{CO}^{K} во времени при окислении СО кислородом в присутствия катализатора $\text{K}_2\text{PdCl}_4\text{-Cu(NO}_3)_2\text{-KBr/300-Tr(K)}$ при разных C_{CO}^{H} (мг/м³) в ГВС: 1 – 100; 2 – 200; 3 – 300; 4 – 400 (мк = 10 г; $C_{\text{Pd(II)}} = 3,05 \cdot 10^{-5}$; $C_{\text{Cu(II)}} = 8,8 \cdot 10^{-5}$; $C_{\text{KBr}} = 1,02 \cdot 10^{-4}$ моль/г; $U = 6,2$ см/с; $d_3 = 1,5$ мм).

При этом из данных рис. 2 и табл. 1 видно, что $W_{\text{ст}}$ прямо пропорционально возрастает с увеличением C_{CO}^{H} в ГВС, что не противоречит данным [1].

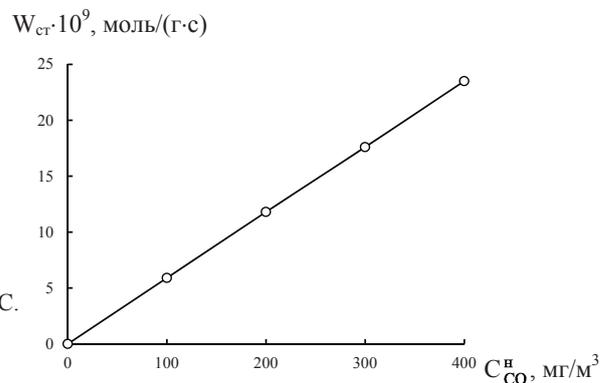
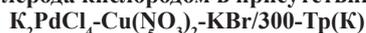


Рис. 2. Зависимость $W_{\text{ст}}$ от C_{CO}^{H} в ГВС. Условия рис. 1.

Значения константы k_1 и степени превращения CO ($h_{ст}$) не зависят от C_{CO}^H , что также подтверждает первый порядок по CO и правильность применения уравнения (2) для расчета k_1 .

Таблица 1

Влияние C_{CO}^K на кинетические и стехиометрические параметры реакции окисления монооксида углерода кислородом в присутствии катализатора



$m_k = 10$ г; $C_{Pd(II)} = 3,05 \times 10^{-5}$; $C_{Cu(II)} = 8,8 \times 10^{-5}$; $C_{KBr} = 1,02 \times 10^{-4}$ моль/г; $d_3 = 1,5$ мм; $U = 6,2$ см/с

C_{CO}^H , мг/м ³	$W \times 10^9$, моль/(г×с)		C_{CO}^K , мг/м ³	k_1 , с ⁻¹	$\eta_{ст}$, %	$Q_{оп} \times 10^4$, моль CO	n
	W_H	$W_{ст}$					
100	5,4	5,9	2	8,1	98	5,0	1,6
200	11,2	11,8	4	8,1	98	10,1	3,3
300	16,9	17,6	6	8,1	98	15,1	5,0
400	22,5	23,5	8	8,1	98	20,1	6,6

При начальных концентрациях монооксида углерода 100, 200, 300, 400 мг/м³ и постоянной линейной скорости ГВС ($U = 6,2$ см/с) варьировали эффективное время контакта катализатора (τ') путем изменения массы катализатора от 2,5 до 10,0 г (табл. 2). Кинетика реакции окисления CO при разных τ' и C_{CO}^H (рис. 3 а-г)

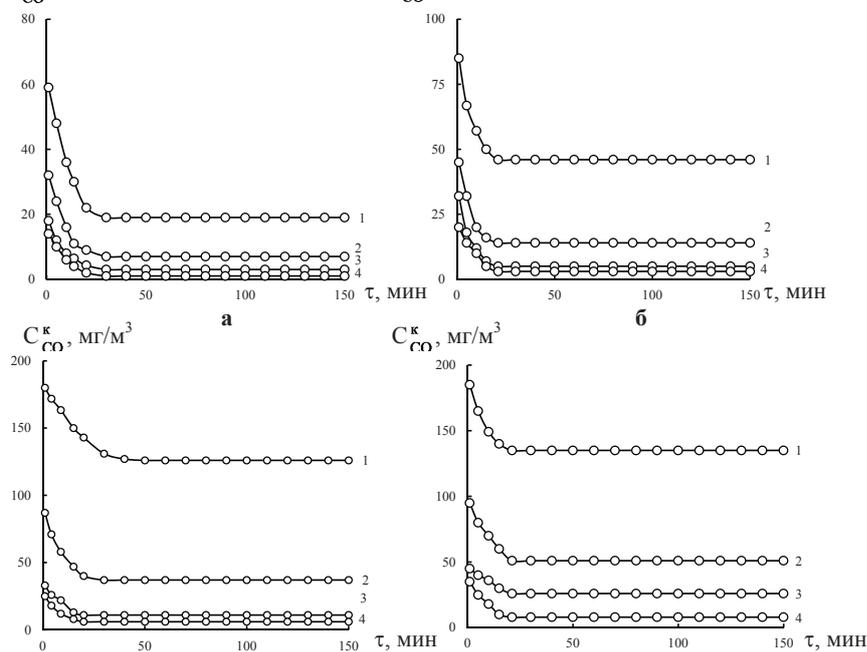


Рис. 3. Изменение C во времени при окислении CO кислородом в присутствии катализатора $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/300-Tr(K)$ при эффективном времени контакта τ' , с: 1 – 0,31; 2 – 0,58; 3 – 0,87; 4 – 1,13 (мг/м³) в ГВС: а – 100; б – 200; в – 300; г – 400 ($C_{Pd(II)} = 3,05 \cdot 10^{-5}$; $C_{Cu(II)} = 8,8 \cdot 10^{-5}$; $C_{KBr} = 1,02 \cdot 10^{-4}$ моль/г; $U = 6,2$ см/с; $d_3 = 1,5$ мм).

демонстрирует подобие кинетических кривых, что свидетельствует об одинаковом механизме протекания реакции.

Из представленных данных следует, что при каждой C_{CO}^H с увеличением эффективного времени контакта ГВС с катализатором уменьшается конечная концентрация монооксида углерода в стационарном режиме.

Из данных рис. 4 и табл. 2 следует, что при заданных значениях τ' только при $C_{CO}^H = 100$ мг/м³ конечная концентрация монооксида углерода ниже ПДК для рабочей зоны, более того при $\tau' \geq 0,87$ с катализатор обеспечивает санитарную норму очистки воздуха для населенных пунктов (3 мг/м³). С увеличением C_{CO}^H (200, 300, 400 мг/м³) возрастают значения τ' , при которых обеспечивается очистка воздуха ниже ПДК (табл. 2, рис. 4).

Таблица 2

Влияние эффективного времени контакта катализатора $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/300-Tr(K)$ на его активность в реакции окисления CO кислородом при разной начальной концентрации монооксида углерода в ГВС

$$C_{Pd(II)} = 3,05 \times 10^{-5}; C_{Cu(II)} = 8,8 \times 10^{-5}; C_{KBr} = 1,02 \times 10^{-4} \text{ моль/г}; U = 6,2 \text{ см/с}; d_3 = 1,5 \text{ мм}$$

$\tau', \text{ с}$	$m_k, \text{ г}$	$h, \text{ см}$	$W \times 10^3, \text{ моль/}$ $(\text{г} \times \text{с})$		$C_{CO}^K, \text{ мг/м}^3$	$k_p, \text{ с}^{-1}$	$\eta_{cr}, \%$	$Q_{on} \times 10^4, \text{ моль CO}$	n
			W_u	W_{cr}					
$C_{CO}^H = 100 \text{ мг/м}^3$									
0,31	2,5	1,9	12,5	19,4	19	12,7	81	4,1	1,3
0,35	3,0	2,2			14				
0,58	5,0	3,6	9,1	11,2	7	12,6	93	4,6	1,5
0,87	7,5	5,4	7,0	7,8	3	9,0	97	4,9	1,6
1,13	10,0	7,0	5,4	5,9	2	8,2	99	5,0	1,6
$C_{CO}^H = 200 \text{ мг/м}^3$									
0,31	2,5	1,9	32,0	37,0	46	11,3	77	7,9	2,6
0,58	5,0	3,6	20,2	22,3	14	12,6	93	9,5	3,1
0,87	7,5	5,4	14,6	15,6	5	9,5	98	10,0	3,3
1,13	10,0	7,0	11,2	11,8	4	8,2	99	10,1	3,3
$C_{CO}^H = 300 \text{ мг/м}^3$									
0,31	2,5	1,9	30,8	41,8	126	6,7	58	8,8	2,9
0,58	5,0	3,6	27,5	31,6	37	12,6	88	13,4	4,4
0,87	7,5	5,4	21,9	23,1	11	8,5	96	14,8	4,9
1,13	10,0	7,0	16,9	17,6	6	8,2	98	15,1	5,0
$C_{CO}^H = 400 \text{ мг/м}^3$									
0,31	2,5	1,9	56,4	63,6	135	8,4	66	13,6	4,5
0,58	5,0	3,6	38,4	41,9	51	12,6	87	17,9	5,9
0,87	7,5	5,4	28,8	29,9	26	7,0	94	19,2	6,3
1,13	10,0	7,0	22,5	23,5	8	8,2	98	20,1	6,6

Таким образом на основании полученной совокупности данных о влиянии C_{CO}^H и эффективного времени контакта катализатора с ГВС на защитные

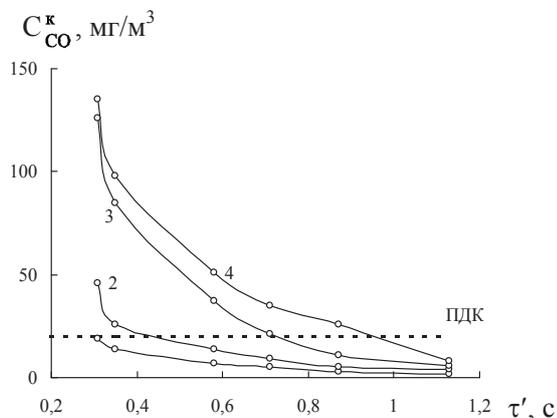


Рис. 4. Влияние эффективного времени контакта катализатора $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/300-Tr(K)$ на конечную концентрацию CO в стационарном режиме при разных C , mg/m^3 :
 1 – 100; 2 – 200; 3 – 300; 4 – 400 ($C_{Pd(II)} = 3,05 \cdot 10^{-5}$;
 $C_{Cu(II)} = 8,8 \cdot 10^{-5}$; $C_{KBr} = 1,02 \cdot 10^{-4}$ моль/г;
 $U = 6,2$ см/с; $T = 20$ °C; $d_3 = 1,5$ мм).

свойства катализатора состава $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/300-Tr(K)$ определены условия надежного применения СИЗОД, снабженно-го разработанным катализатором. Катализатор, содержащий термически модифицированный трепел, прошел длительные лабораторные ($C_{CO}^H = 100$ mg/m^3) и производственные ($C_{CO}^H = 20-60$ mg/m^3) испытания защитных свойств.

Технические характеристики катализатора представлены в табл. 3, в которой также приведена масса катализатора, необходимая для снаряжения противогазового патрона при объемном расходе воздуха 30 л/мин.

Испытания сопротивления воздушному потоку фильтрующего патрона с катализатором при температуре окружающей среды 20 °C, атмосферном давлении

100,5 кПа, относительной влажности воздуха 67 % и объемном расходе воздуха 30 л/мин показали возможность применения катализатора в качестве средства индивидуальной защиты органов дыхания.

Таблица 3

Технические характеристики катализатора низкотемпературного окисления монооксида углерода

Характеристика	Значение
Содержание $PdCl_2$ в перерасчете на палладий в сухом катализаторе, масс. %	0,32
Содержание $Cu(NO_3)_2$ в перерасчете на медь в сухом катализаторе, масс. %	1,85
Эффективное время контакта (τ'), с	0,31-0,35
Начальная концентрация CO (C_{CO}^H), mg/m^3	100
Конечная концентрация CO (C_{CO}^K), mg/m^3	< 20
Рабочая температура, °C	15-35
Время защитного действия, ч	
Масса катализатора для снаряжения противогазового патрона, кг	



На основании совокупности проведенных исследований и испытаний катализатор может быть рекомендован к использованию в облегченном респираторе

типа «Одиссей» (ТУ УЗ3.1 – 01530125.013 –2004, Физико-химический институт защиты окружающей среды и человека).

Литература

1. Ракитская Т.Л., Эннан А.А., Волкова В.Я. Низкотемпературная каталитическая очистка воздуха от монооксида углерода. – Одесса: Экология, 2005. 191 с.
2. Ракитская Т.Л., Эннан А.А., Паина В.Я. О низкотемпературном окислении окиси углерода в присутствии нанесенных металлокомплексных катализаторов // Изв. высш. учеб. завед. Химия и хим. технология. – 1978. – Т.21, вып.7. – С.1007-1010.
3. Ракитская Т.Л., Паина В.Я., Эннан А.А. Состав и каталитическая активность гидроксобромидных комплексов палладия(II) в реакциях окисления монооксида углерода // Координац. химия. – 1987. – Т.13, № 10. – С.1393-1397.
4. Ракитская Т.Л., Паина В.Я. Влияние содержания воды на каталитическую активность нанесенных комплексов Pd(II) и Cu(II) в реакции окисления монооксида углерода кислородом // Кинетика и катализ. – 1990. – Т.31, вып.2. – С.371-375.
5. 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 / Энерготех. ресурсобер. – 2009. – № 6. – С.18–23.
6. Пат. Україна, МПК В 01 J 23/44, В 01 J 23/72. Спосіб виготовлення каталізатора для очистки повітря від оксиду вуглецю / Ракитська Т.Л., Кюсе Т.О., Эннан А.А.-А., Волкова В.Я. – № u201206893; заяв. 05.06.2012; надр. 25.12.2012, Бюл. № 24.

Стаття надійшла до редакції 27.01.13

Т. Л. Ракитська¹, Т. О. Кюсе^{1,2}, А. А. Эннан²

¹ Одеський національний університет імені І.І. Мечникова, кафедра неорганічної хімії та хімічної екології, вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082, Україна, E-mail: TLR@onu.edu.ua

² Фізико-хімічний інститут захисту навколишнього середовища і людини, вул. Преображенська, 3, Одеса, 65082, Україна.

ЗАЛЕЖНІСТЬ ЗАХИСНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНОГО КАТАЛІЗАТОРА ВІД КОНЦЕНТРАЦІЇ МОНООКСИДУ ВУГЛЕЦЮ ТА ЕФЕКТИВНОГО ЧАСУ КОНТАКТУ

Резюме

Встановлено залежність захисних властивостей каталізатора низькотемпературного окиснення монооксида вуглецю киснем повітря від концентрації CO та ефективного часу контакту.

Ключові слова: монооксид вуглецю, окиснення, каталізатор, трепел, час контакту

T. L. Rakitskaya¹, T. A. Kiose^{1,2}, A. A. Ennan²

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

² Physico-Chemical Institute of Environment and Human' Protection, Preobrazhenskaya St., 3, Odessa, 65082, Ukraine

THE DEPENDENCE OF PROTECTIVE PROPERTIES OF A NEW LOW-TEMPERATURE CATALYST ON CARBON MONOXIDE CONCENTRATION AND THE EFFECTIVE RESIDENCE TIME

Summary

The dependence of protective properties of a new catalyst for low-temperature carbon monoxide oxidation with air oxygen on CO concentration and the effective residence time has been found.

Keywords: carbon monoxide, oxidation, catalyst, tripoli, residence time

УДК 542.8:546.3

**А. А. Джамбек, О. И. Джамбек, И. А. Блайда, Т. В. Васильева,
Л. И. Слюсаренко**

Одесский национальный университет им. И. И. Мечникова,
Биотехнологический научно-учебный центр,
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082, Украина

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ, ПРОТЕКАЮЩИХ ПРИ ХИМИЧЕСКОМ ВЫЩЕЛАЧИВАНИИ МЕТАЛЛОВ

Методом циклической вольтамперометрии изучен процесс выщелачивания металлов из твердого техногенного субстрата растворами минеральных компонентов. Установлена зависимость окислительно-восстановительного потенциала (Eh) системы от соотношения концентраций $Fe^{2+} : Fe^{3+}$. Время установления равновесия $Fe^{2+} \leftrightarrow Fe^{3+}$ характеризует скорость процесса выщелачивания.

Ключевые слова: электрохимическое исследование, выщелачивание металлов, окислительно-восстановительный потенциал.

Основой процесса выщелачивания большинства металлов является их раскрытие и переход из нерастворимой формы в растворимую. Для этого наряду с современными экологически безопасными биотехнологическими способами добычи металлов используются и традиционные химические методы [1-6].

Исследуемые горные отвалы содержат значительное количество металлов разной степени окисления, которые способны переходить в растворенное состояние. В зависимости от соотношения окисленной и восстановленной формы металлов, которые перешли в раствор, будет определяться величина окислительно-восстановительного потенциала системы, который количественно характеризует состояние среды. Скорость изменения окислительно-восстановительного потенциала будет косвенно характеризовать скорость процесса выщелачивания металлов.

Целью данной работы являлось электрохимическое исследование процесса выщелачивания металлов из твердого субстрата растворами минеральных компонентов, установление зависимости окислительно-восстановительного потенциала от соотношения концентраций металла в разной степени окисления.

Материалы и методы исследования

Для исследований использовали красный образец горного отвала углебогатительного комбината с длительным сроком хранения в природных условиях, в котором возможно присутствие аборигенных бактерий. Исследования проводили в растворах минеральных компонентов: 0,1н H_2SO_4 (I); питательная среда (II). Состав питательной среды, г/л: $(NH_4)_2SO_4 - 3,0$; $KCl - 0,1$; $K_2HPO_4 - 0,5$; $MgSO_4 - 0,5$; $Ca(NO_3)_2 - 0,01$; $FeSO_4 - 2,5$; 0,001н H_2SO_4 ; $pH \leq 1,6 \div 1,7$. В составе красного образца отвала содержится значительное количество соединений Fe разной степени окисления в сравнении с соединениями других металлов. Поэтому ионы железа являются потенциал определяющими, поскольку и окисленная, и восстановленная

формы находятся в растворе. Изменение концентрации ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} в растворе будет определять скорость процесса выщелачивания. Для определения концентрации ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} при совместном присутствии использовали метод циклической вольтамперометрии. Основой методики определения является зависимость величины тока I от концентрации ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} в исследуемом растворе.

Исследования проводили в трехэлектродной электрохимической ячейке на потенциостате ПИ-50-1.1 в растворах I, II при соотношении твердой и жидкой фаз 1:10, температуре 30°C в течение 15-16 суток. В качестве электрода сравнения использовали хлор-серебряный (Ag/AgCl) электрод. Методика испытаний включала снятие I - E кривых при развертывании потенциала от стационарного в катодную или анодную область в зависимости от определяемого иона один раз в сутки. При развертывании потенциала на I - E кривой появляется максимум, величина которого будет зависеть от рабочей поверхности электрода, концентрации и скорости диффузии ионов железа к местам генерации тока на поверхности электрода и внутри пор [7-8]. Так как поверхность пор значительно больше видимой поверхности электрода, а скорость диффузии в порах значительно меньше, максимум будет ярко выраженный. Площадь полувольты, которая отражает часть емкости окислительно-восстановительного процесса, пропорциональна концентрации ионов железа.

Результаты и их обсуждение

Предварительно был определен оптимальный режим испытаний: интервал потенциала; скорость сканирования потенциала. Выбор оптимального режима проводили на модельном растворе, содержащем по 2 г/л Fe^{2+} и Fe^{3+} в 0,1н растворе H_2SO_4 . Согласно I - E кривым интервал потенциала для окислительно-восстановительной реакции $\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+}$ составил $-0,05 \div 1,00$ В. При изменении скорости сканирования от 5 до 50 мВ/с более ярко выраженный максимум получен при значении 20 мВ/с. На рис. 1 представлены типичные I - E кривые при развертывании потенциала в катодную (1) и анодную (2) области для реакции $\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+}$, протекающей в 0,1н растворе H_2SO_4 при соотношении $\text{Fe}^{2+} : \text{Fe}^{3+} = 1:1$.

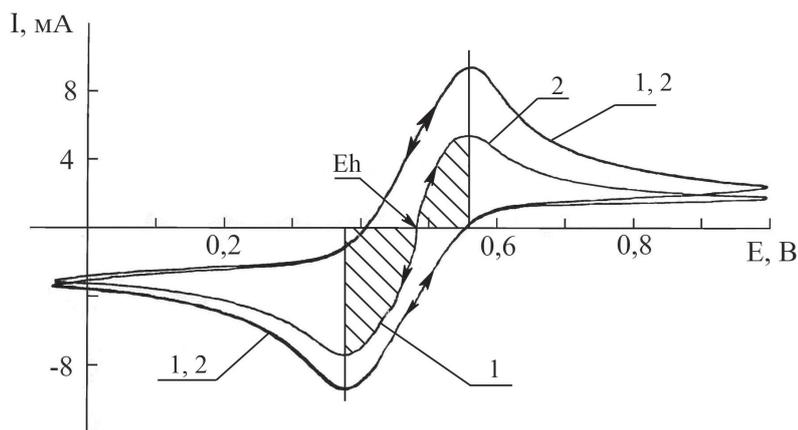


Рис. 1 Циклические I - E кривые для реакции $\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+}$ при развертывании потенциала в катодную (1) и анодную (2) области

Для установления зависимости емкости полувольты от концентрации ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} сняты циклические $I-E$ кривые в пределах концентраций $0,1 \div 1,0$ и $1 \div 12$ г/л в $0,1n$ растворе H_2SO_4 для каждого иона. На основании полученных кривых рассчитана емкость полувольты первого катодного и анодного максимумов, и определена зависимость емкости от концентрации ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} . В исследованных интервалах концентраций наблюдается линейный характер зависимости емкости полувольты от концентрации каждого иона.

Согласно результатам электрохимических исследований процесса выщелачивания металлов из красного образца отвала растворами I, II установлена зависимость концентрации ионов Fe^{2+} , Fe^{3+} (рис. 2) и смешанного потенциала (рис. 3) от времени выщелачивания.

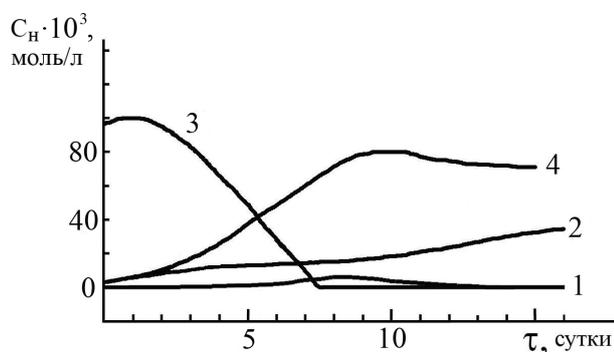


Рис. 2. Зависимость концентрации ионов Fe^{2+} (1, 3) и Fe^{3+} (2, 4) от времени выщелачивания для растворов I (1, 2) и II (3, 4)

Анализ полученных результатов показал, что при выщелачивании раствором I кривая зависимости для Fe^{2+} (кривая 1 рис. 2) проходит через максимум на 8-9 сутки. Это связано, очевидно, с одновременным протеканием двух процессов: перехода ионов Fe^{2+} с поверхностных слоев отвала в раствор и их окисления до Fe^{3+} кислородом воздуха или аборигенными бактериями. На восходящей ветви зависимости скорость перехода ионов Fe^{2+} в раствор превышает скорость их окисления до Fe^{3+} . На 8-9 сутки обе скорости выравниваются, после чего скорость окисления превышает скорость растворения и концентрация ионов Fe^{2+} уменьшается. Для ионов Fe^{3+} кривая зависимости монотонно возрастает во всем временном интервале выщелачивания (кривая 2 рис. 2).

Для раствора II концентрация ионов Fe^{2+} за 8 суток снижается до 0 (кривая 3 рис. 2), а концентрация Fe^{3+} возрастает до максимального значения на 10 сутки с последующей стабилизацией при значении $C_n = 7 \cdot 10^{-3}$ мол/л на 15-16 сутки (кривая 4 рис. 2). Снижение концентрации ионов Fe^{3+} по отношению к исходной концентрации ($C_n = 10 \cdot 10^{-3}$ мол/л) обусловлено гидролизом Fe^{3+} с образованием малодиссоциированных ионов $(FeOH)^{2+}$.

Зависимость окислительно-восстановительного потенциала от времени выщелачивания для раствора I (кривая 1 рис. 3) проходит через минимум, что хорошо согласуется с данными рис. 2 (кривая 1). Так как величина Eh зависит от соотношения концентрации окисленной и восстановленной формы по уравнению:

$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + 0,059 \lg (a_{\text{Fe}^{3+}}/a_{\text{Fe}^{2+}})$ [9], то в начале выщелачивания при возрастании концентрации Fe^{2+} величина потенциала снижается, а на 8-10 сутки резко увеличивается при возрастании концентрации Fe^{3+} . На 14-16 сутки наблюдается стабилизация потенциала, что связано, очевидно, с количественным преимуществом в растворе ионов Fe^{3+} .

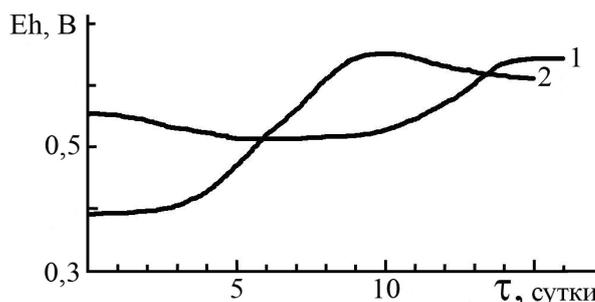


Рис. 3 Зависимость окислительно-восстановительного потенциала системы от времени выщелачивания для растворов I (1) и II (2)

Для раствора II на кривой зависимости потенциала от времени выщелачивания (кривая 2 рис. 3) наблюдаются 3 участка: незначительное изменение Eh в первые 3 суток; резкое возрастание потенциала в следующие 7 суток; незначительное снижение Eh с последующей стабилизацией в конце выщелачивания. Очевидно, на первом участке концентрация Fe^{2+} значительно выше – Fe^{3+} , и величина потенциала изменяется незначительно. Если система приближается к состоянию равновесия $\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+}$ (II участок), то потенциал системы зависит от незначительного изменения концентрации каждого из ионов. И при увеличении концентрации Fe^{3+} в растворе наблюдается резкое возрастание Eh системы. На III участке, когда концентрация Fe^{3+} значительно превышает концентрацию Fe^{2+} , происходит стабилизация окислительно-восстановительного потенциала. Незначительно снижение Eh на 13-16 сутки связано, очевидно, с уменьшением концентрации ионов Fe^{3+} вследствие гидролиза и выпадения в осадок основных солей, что хорошо согласуется с данными рис. 2 (кривая 4).

Таким образом, исследования показали, что изменение потенциала системы при выщелачивании металлов из твердого субстрата минеральными растворами обусловлено изменением соотношения концентраций Fe^{2+} и Fe^{3+} . Время установления равновесия $\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+}$ характеризует скорость протекания окислительно-восстановительной реакции, то есть скорость выщелачивания. Согласно данным зависимости Eh от времени выщелачивания установление равновесия $\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+}$ для раствора II происходит на 6 сутки, а для раствора I – на 12. Очевидно, в присутствии ионов Fe^{2+} , которые входят в состав питательной среды, скорость процесса выщелачивания железа увеличивается.

Литература

1. Головкин Э.В., Розенталь А.К., Седельников В.А., Суходеев В.М. Химическое и бактериальное выщелачивание медно-никелевых руд. – Л.: Наука, 1978.

2. *Leaching of Zinc Sulfide by Thiobacillus ferrooxidans: Experiments with a Controlled Redox Potential Indicate No Direct Bacterial Mechanism* / T.A. Fowler, F.K. Crundwell // *J. Applied and Environmental Microbiology*. – 1998. – Vol. 64, No. 10. – P. 3570-3575.
3. *Chemical and electrochemical basis of bioleaching processes* / G.S. Hansford, T. Vargas // *Hydrometallurgy*. – 2001. – Vol. 59. – P. 135-145.
4. *On the kinetics and mechanism of the dissolution of pyrite in the presence of Thiobacillus ferrooxidans* / T.A. Fowler, P.R. Holmes, F.K. Crundwell // *Hydrometallurgy* / – 2001. – Vol. 59. – P. 257-270.
5. Блайда І.А., Слюсаренко Л.І., Васильєва Т.В., Васильєва Н.Ю., Джамбек О.І., Джамбек А.А., Іваниця В.А. Возможности извлечения германия из промышленных отходов с применением гидрометаллургических и микробиологических методов // *Энерготехнологии и ресурсосбережение*. – 2008. – № 5. – С. 50-54.
6. Джамбек А.А., Джамбек О.І., Блайда І.А., Васильєва Т.В. Електрохімічне дослідження процесів хімічного і бактеріального вищелачивання металів // *Сб. докл. II Міжнарод. науч.-практ. конф. «Современные ресурсосберегающие технологии. Проблемы и перспективы»*- Одесса, 2012. – С. 247-252.
7. Багоцкий В.С. Основы электрохимии. – М.: Химия, 1988. – 400 с.
8. Ксенжек О.С., Шембель Е.М., Калиновский Е.А., Шустов В.А. Электрохимические процессы в системах с пористыми матрицами. – К.: Вища школа, 1983. – 219 с.
9. Скорчеллетти В.В. Теоретическая электрохимия. – Л.: Химия, 1969. – 608 с.

Стаття надійшла до редакції 02.02.13

О. А. Джамбек, О. І. Джамбек, І. А. Блайда, Т. В. Васильєва, Л. І. Слюсаренко
Одеський національний університет ім. І. І. Мечникова,
Біотехнологічний науково-навчальний центр,
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082, Україна

ЕЛЕКТРОХІМІЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ОКИСЛЮВАЛЬНО-ВІДНОВНИХ ПРОЦЕСІВ, ЯКІ ПРОХОДЯТЬ ПРИ ХІМІЧНОМУ ВИЛУГОВУВАННІ МЕТАЛІВ

Резюме

Методом циклічної вольтамперометрії вивчено процес вилуговування металів з твердого субстрату розчинами мінеральних компонентів. Встановлено залежність окислювально-відновного потенціалу системи від співвідношення концентрацій $Fe^{2+} : Fe^{3+}$. Час встановлення рівноваги $Fe^{2+} \leftrightarrow Fe^{3+}$ характеризує швидкість процесу вилуговування.

Ключові слова: електрохімічне дослідження, вилуговування металів, окислювально-відновний потенціал.

A. A. Dzhambek, O. I. Dzhambek, I. A. Blayda, T. V. Vasyleva, L. I. Slyusarenko
Odessa National University, Biotechnological Scientific – educational Centre,
Dvoryanskaya Str., 2, Odessa, 65082, Ukraine

ELECTROCHEMICAL RESEARCH OF OXIDATION-REDUCTION PROCESSES RUNNING AT LEACHING OF METALS

Summary

The process of leaching of metals from firm substratum by solutions of mineral components has been studied with cyclic voltammometry. The dependence of oxidation-reduction potential of system from ratio of concentration $Fe^{2+} : Fe^{3+}$ is determined. The time of $Fe^{2+} \leftrightarrow Fe^{3+}$ balance settling characterizes speed of leaching process.

Key words: electrochemical research, leaching of metals, oxidation-reduction potential.

УДК 544.341.2

Р. Е. Хома^{1,2}

¹Физико-химический институт защиты окружающей среды и человека
Министерства образования и науки Украины и НАН Украины,
ул. Преображенская, 3, Одесса, Украина, 65082

²Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова,
ул. Дворянская, 2, Одесса, Украина, 65082

e-mail: rek@onu.edu.ua, r_khoma@farlep.net

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИСТЕМЫ «ОКСИД СЕРЫ (IV) – ВОДА»

Проведено исследование зависимости молярной электропроводности системы «оксид серы (IV) – вода» от температуры. Выявлены активационные параметры электропроводности, а также области экзотермичности и эндотермичности процесса диссоциации сернистой кислоты.

Ключевые слова: оксид серы (IV), водный раствор, электропроводность.

Водный раствор оксида серы (IV), так называемая сернистая кислота, относится к электролитам средней силы ($K_1 = 0,0139$ моль · л⁻¹ [1]). Известные сведения об электропроводности водных растворов SO₂ немногочисленны [1]. С целью установления молярной эквивалентной электропроводности системы «SO₂ – H₂O» и активационных параметров электропроводности [2] было проведено изучение взаимодействия SO₂ с водой методом кондуктометрии.

Экспериментальная часть

В исследованиях использовали коммерческий оксид серы (IV) из баллона после предварительной очистки и осушки, согласно методике [3], и дистиллированную воду. Разрушение органических примесей и связывание присутствующих в дистиллированной воде ионов NH₄⁺ и Cl⁻ проводили по методике [4]. Для получения дистиллята, не содержащего растворенный кислород и оксида углерода (IV), через него барботировали азот, предварительно очищенный путём последовательного пропускания через щелочной раствор пирогаллола и прокаленный хлорид кальция, или предварительно воду кипятили в течение нескольких часов [4].

Методика хронокондуктометрического титрования детально описана нами в работе [5]. Оксид серы (IV) барботировали с постоянной объемной скоростью через дистиллированную воду, находящуюся в термостатированной ячейке (объем раствора 250 мл). Объемная скорость подачи SO₂ составляла 8,0 мл · мин⁻¹. В этих условиях обеспечивается пузырьковый режим барботажа и эффективное взаимодействие между газом и абсорбентом [6].

В ходе опыта концентрацию SO₂ контролировали иодометрически на выходе из реакционного раствора через каждые 15–30 с [7]. Количество вступившего в реакцию SO₂ определяли по методу Шенигера [8] и рассчитывали по формуле:

$$Q = \frac{q(C_{SO_2}^H - C_{SO_2}^K)}{V_p}, \quad (1)$$

где Q – количество SO_2 , (моль·л⁻¹); V_p – объем раствора, (мл); $C_{SO_2}^H$ и $C_{SO_2}^K$ – концентрации SO_2 в газовой фазе до и после реакции, (моль·л⁻¹); q – объем газа (мл), пропущенного через реактор.

Кондуктометрические измерения выполняли на кондуктометре N5721, датчиком которого служил электрод 5981, градуировку которого проводили согласно [9] с помощью стандартных растворов хлорида калия.

Кривые кондуктометрического титрования воды оксидом серы (IV) представлены на рис. Согласно данным кондуктометрического титрования воды газообразным оксидом серы (IV), увеличение температуры от 273 до 303 К сопровождается повышением электропроводности системы « $SO_2 - H_2O$ » (рис.), так как с увеличением температуры повышается степень диссоциации электролитов и подвижность образуемых ионов. Однако дальнейшее нагревание до 313 К приводит к резкому понижению электропроводности указанной выше системы. Это, очевидно, связано с тем, что начиная с указанной температуры десорбция оксида серы (IV) из системы « $SO_2 - H_2O$ » преобладает над сорбцией SO_2 [10]. Кроме того, вблизи этой температуры происходит изменение структуры воды от квазикристаллической к максимально плотной [11].

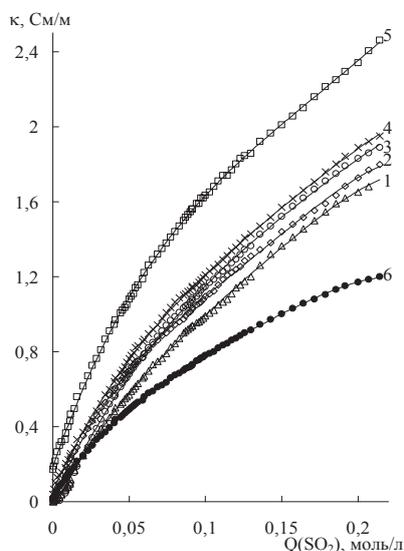


Рис. Кондуктометрические кривые титрования воды газообразным SO_2 .
 Т (К): 1 – 273; 2 – 278; 3 – 283; 4 – 293; 5 – 303; 6 – 313.

Параметры уравнения Шедловского (уравнение 2), описывающего поведение растворов электролитов при концентрациях более 10^{-3} М [2, 12], приведены в табл. 1.

$$\lambda = B_0 + B_1 \cdot C^{0.5} + B_2 \cdot C + B_3 \cdot C^{1.5} \quad (2)$$

Таблица 1
Параметры уравнения Шедловского (2) для водных растворов оксида серы (IV).
 $C_{\text{SO}_2} = 0,04\text{-}0,15$ моль·л⁻¹; $n = 50$

Т, К	B_0	B_1	B_2	B_3	R^2
273	24475	- 55063	24757	45287	0,996
278	9757	68196	- 303275	332647	0,996
283	10980	86708	- 406357	458255	0,989
293	10529	35128	- 181428	206879	0,986
303	10535	65645	- 360324	442217	0,997
313	12203	- 4809,4	- 48433	61000	0,993

Величины достоверности аппроксимации ($R^2 > 0,98$) свидетельствуют об удовлетворительной корреляции по уравнению Шедловского (2) (табл. 1). Полученные путем экстраполяции по Шедловскому экспериментальные данные согласуются с литературными ($\lambda_0 = 8436$ Ом⁻¹·моль⁻¹·м² при 298 К [13]) и укладываются в корреляции по Эйрингу (3) (табл. 2) [2, 12, 14].

$$\lambda = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (3)$$

Определение параметров уравнения Эйринга (3) проводили в температурном диапазоне 20 К (283 – 303 К), так как он ограничен температурной зависимостью энтальпии [15].

Зависимости $\ln \lambda$ от $1000/T$ линейны, что позволяет определить эффективные энергии активации электропроводности (табл. 2). Эти величины соответствуют эстафетному механизму электропроводности, поскольку значения E_a сопоставимы с энергией теплового движения ($RT = 2,47$ кДж/моль) [14].

При переносе аналогии между уравнениями Аррениуса (4) и Эйринга (3) с кинетики на электропроводность возможен расчет энтальпии активации электропроводности по уравнению (5) [16] и энтропии активации по уравнению (6) [17]:

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}, \quad (4)$$

$$\Delta H^\# = E_a - RT, \quad (5)$$

$$\Delta S^\# = -205,8 + 19,15 \cdot \lg \lambda / T + E_a / T. \quad (6)$$

Данный подход к электропроводности (называемый кинетическим [2, 18]) применен для водных растворов электролитов [19], а процессы переноса описаны на основе теории переходного состояния и уравнения Эйринга [20]. Известно [14], что допущение об усредненной энергии Гиббса ($\Delta G^\#$) активации электропроводности, введенное для сопоставления электропроводности растворов в различных растворителях, следует рассматривать осторожно, однако переход от λ_0 к λ в уравнении

(7) вполне оправдан [2]. Кинетический способ описания температурной зависимости электропроводности считается перспективным [2].

$$\lambda = A \cdot e^{-\frac{\Delta G^\#}{RT}} \quad (7)$$

Таблица 2
Энергия активации молярной электропроводности водных растворов SO₂ для интервала 283-303 К. n = 3

C _{so₂} , М	E _a	A	R ²
0,020	3,92	23,26	0,995
0,040	3,01	19,98	0,974
0,050	2,74	19,00	0,996
0,060	2,37	17,72	0,998
0,071	2,29	17,41	0,996
0,080	2,18	16,97	0,986
0,090	2,17	16,89	0,976
0,100	2,15	16,76	0,983
0,111	2,10	16,56	0,981
0,120	1,95	16,04	0,977
0,129	1,76	15,37	0,970
0,136	1,80	15,48	0,972
0,143	1,70	15,11	0,965
0,150	1,65	14,94	0,969

Уравнения (2) и (3) получены по аналогии с кинетическими заменой константы скорости на λ [14]. Величины E_a, ΔH[#], ΔS[#] приведены в табл. 3. Процесс диссоциации сернистой кислоты в области концентрации C_{so₂} < 0,060 М экзотермический, а при C_{so₂} ≥ 0,060 М – эндотермический. Энтропийная и энтальпийная составляющие исследуемого процесса взаимно компенсируют друг друга (табл. 3, уравнение 8), что соответствует наличию компенсационного эффекта, похожего на обычный кинетический, аналогичной изокинетической и равной 292,5 К.

$$\Delta H^\# = -62692 + 292,5\Delta S^\# \quad (8)$$

Сходные значения изокинетических температур и экстремальные зависимости активационных параметров от состава среды наблюдаются при щелочном гидролизе метилацетата в воде с добавками *трет*-бутанола (304 К [21]), при гидролизе 2-МеPhSO₂Cl в водно-диоксановой среде (311 К) с малым содержанием органического компонента [22]. Вероятно, в этом интервале температур происходят изменения структуры воды как растворителя. Экстремумы величин констант диссоциации карбоновых кислот [23] наблюдаются в этой же области температур, также как и резкие изменения соотношения между энергиями активации орто- и пара-замещения в толуоле при его нитровании в среде CCl₄-Ac₂O [24].

Таблица 3

Активационные параметры электропроводности водных растворов SO₂ по Эйрингу. T=298 К

C _{so₂} , М	E _a , кДж/моль	ΔH [#] , кДж/моль	ΔS [#] , Дж/(моль·К)
0,020	3,92	1,44	219,2
0,040	3,01	0,53	216,1
0,050	2,74	0,26	215,2
0,060	2,37	-0,11	214,0
0,071	2,29	-0,18	214,0
0,080	2,18	-0,30	213,3
0,090	2,17	-0,31	213,3
0,100	2,15	-0,33	213,2
0,111	2,10	-0,38	213,0
0,120	1,95	-0,53	212,5
0,129	1,76	-0,72	211,9
0,136	1,80	-0,68	212,0
0,143	1,70	-0,78	211,7
0,150	1,65	-0,82	211,5

Предельные электропроводности водных растворов SO₂ не укладываются в корреляции по Аррениусу, очевидно, ввиду сложности механизма диссоциации-ассоциации и многообразия ионных форм, находящихся в системе «SO₂ – H₂O» [25].

Таким образом, путем обработки кондуктометрических исследований получены активационные параметры электропроводности систем «SO₂ – H₂O» при 283 – 303, а также области эндотермичности и экзотермичности процесса диссоциации сернистой кислоты.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Huss A. J., Eckert C. A.* Equilibria and ion activities in aqueous sulfur dioxide solutions // *J. Phys. Chem.* – 1977. – Vol. 81, № 24. – P. 2268–2270.
2. *Ионная сольватация* / Г.А. Крестов, Н.П. Новоселов, И.С. Перельгин и др. – М.: Наука, 1987. – 320 с.
3. *Гордон А., Форд Р.* Спутник химика: Пер. с англ. – М.: Мир, 1976. – С. 438.
4. *Карякин Ю.В., Ангелов И.И.* Чистые химические вещества. – М.: Химия, 1974. – 407 с.
5. *Хома Р.Е., Шестака А.А., Сохраненко Г.П., Гавриленко М.И., Гельмбольдт В.О.* Комплексобразование оксида серы (IV) с гексаметилентетрамином и гексаметилендиамином в воде // *Журн. прикл. химии.* – 2011. – Т. 84, № 1. – С. 18-24.
6. *Никитин В.И., Хома Р.Е., Гавриленко М.И.* Потенциометрическое исследование процесса сорбции диоксида серы водным раствором карбамида // *Известия ВУЗов. Химия и хим. технол.* – 2000. – Т. 43, № 2. – С. 14-16.
7. *Кельман Й.Н., Бруцкус Е.Б., Ошеревич Р.Х.* Методы анализа при контроле производства серной кислоты и фосфорных удобрений. – М.: Химия, 1965. – С. 200.
8. *Климова В.А.* Основные методы анализа органических соединений. – М.: Химия, 1975. – 104 с.

9. Інструкція по обслуговуванню кондуктометра типу N5721, N5721M. – Польща, Вроцлав, 1987. – 15 с.
10. Справочник сернокислотчика. под ред. проф. К. М. Малина. – М.: Химия, 1971. – 741 с.
11. Влаев Л.Т., Гениева С.Д., Тавлєва М.П. Концентраційна залежність енергії активації удельної електропровідності водних розчинів селеніта натрію і телуруіта калію // Журн. структ. хімії. – 2003. – Т. 44, № 6. – С. 1078-1084.
12. Антропов Л.І. Теоретична електрохімія: Пер. з рос. / В.П. Рїжва. – К.: Либідь, 1993. – 544 с.
13. <http://www.h2s.su/index.php-p=fizhim.htm>
14. Крылов Е.Н., Вирзум Л.В. Электропроводность водных растворов 4-толуолсульфокислоты // Электронный журнал «Исследовано в России». – 2005. – Т. 8. – С. 53-59. <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2005/006.pdf>
15. Хартли Ф., Бергес К., Оллок Р. Равновесия в растворах: Пер. с англ.– М.: Мир, 1983. – С. 28.
16. Даниэльс Ф., Олберти Р. Физическая химия. – М.: Мир, 1978. – С. 344 – 346.
17. Пафенюк В.И. Термодинамика сольватации индивидуальных ионов и свойства растворов на границе раздела фаз. // Дисс. ...докт. хим. наук. – Иваново, 2000. – 189 с.
18. Фиалков Ю.Я. Растворитель как средство управления химическим процессом. – Л.: Химия, 1990. – С. 161.
19. Эрдей-Груз Т. Явления переноса в водных растворах. – М.: Мир, 1976. – 596 с.
20. Глессстон С., Лейдлер К., Эйринг Г. Теория абсолютных скоростей реакций. – М.: ИЛ, 1948. – 584 с.
21. Панов Ю.М., Соколова О.Б. Проявление структуры растворов в кинетике реакций: сравнение констант скорости щелочного гидролиза ацетатов в водных растворах изопропилового и трет-бутилового спиртов // Журн. общ. химии. – 1997. – Т. 67, № 11. – С. 1799 – 1805.
22. Кислов В.В., Иванов С.Н., Носков С.Ю. Экстремальное изменение активационных параметров гидролиза пара-толуолсульфобромида в водном диоксане. Взаимосвязь со структурой растворителя // Журн. общ. химии. – 1997. – Т. 67, № 8. – С. 1330 – 1336.
23. Барботина Н.Н., Година Е.Н., Щербаков В.В. Термодинамические характеристики диссоциации некоторых ассоциированных электролитов // Электронный журнал «Исследовано в России». – 2000. – С. 1415 – 1420. <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2000/107.pdf>
24. Жирова Н.А., Вирзум Л.В., Крылов Е.Н. Нитрование и бромирование алкилбензолов: диагностика механизма реакции с помощью теста мезитилен/дурол // Электронный журнал «Нефтегазовое дело». – 2007. http://www.ogbus.ru/authors/Zhirova/Zhirova_1.pdf
25. Хома Р.С., Нікітін В.І., Сохраненко Г.П., Гавриленко М.І. Кислотно-основні взаємодії SO₂ з водними розчинами азотомісних сполук (обзор) // Вісник ОНУ. Сер. хім. – 2002. – Т. 6, №8. – С. 176–193.

Стаття надійшла до редакції 13.02.13

Р. С. 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

ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СИСТЕМИ «ОКСИД СІРКИ (IV) – ВОДА»

Резюме

Проведено дослідження залежності молярної електропровідності системи «оксид сірки (IV) – вода» від температури. Виявлено активаційні параметри електропровідності та області екзотермічності і ендотермічності процесу дисоціації сірчистої кислоти.

Ключові слова: оксид сірки (IV), водний розчин, електропровідність.

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, Dvoryankaya str., 2,
Odessa, 65082, Ukraine; email: rek@onu.edu.ua

ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF «SULPHUR DIOXIDE – WATER» SYSTEM

Summary

A temperature dependence on the molar conductivity of «sulfur dioxide – water» system was studied. The activation parameters of conductivity and the exothermic and endothermic region of dissociation sulfurous acid have been determined.

Keywords: sulphur dioxide, aqueous solutions, conductivity.

УДК 546.224-31:549.67:544.723

Т. О. Кіосе

Одеський національний університет імені І.І. Мечникова,
кафедра неорганічної хімії та хімічної екології,
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65026, Україна. E-mail: kiose79@mail.ru

**ВПЛИВ ПОПЕРЕДНЬО СОРБОВАНОГО ДІОКСИДУ СІРКИ
НА КАТАЛІТИЧНУ АКТИВНІСТЬ НАНЕСЕНИХ
КУПРУМ-ПАЛАДІЄВИХ КОМПЛЕКСІВ У РЕАКЦІЇ
НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСНЕННЯ МОНООКСИДУ
ВУГЛЕЦЮ КИСНЕМ ПОВІТРЯ**

Встановлено негативний вплив попередньої сорбції SO_2 на каталітичні властивості нанесених купрум-паладієвих комплексів у реакції низькотемпературного окиснення CO киснем повітря.

Ключові слова: купрум-паладієві комплекси, діоксид сірки, сорбція, монооксид вуглецю, каталітичне окиснення

Сумісна присутність в повітрі виробничих приміщень багатьох виробництв та галузей промисловості газоподібних токсикантів – монооксиду вуглецю (CO) та діоксиду сірки (SO_2), вміст яких у декілька разів перевищує ГПК для робочої зони (20 мг/м^3 для CO і 10 мг/м^3 для SO_2) є великою проблемою, тому що вимагає застосування робітниками ЗІЗОД з протигазовими фільтруючими елементами від обох цих сполук, які значно відрізняються за фізико-хімічними властивостями і тому видаляються з повітря різними методами: SO_2 – переважно сорбційними, а CO – каталітичними. Як сорбенти діоксиду сірки добре вивчені алюмосилікати різного походження, але більшість даних про них отримано при високій концентрації SO_2 ($5800\text{--}28500 \text{ мг/м}^3$) у газовій суміші, що не містить кисню [1 – 4]. У світі запатентовано велику кількість різних за складом каталізаторів окиснення CO , але, як правило, вони незворотно втрачають активність через отруєння діоксидом сірки, навіть коли його концентрація в газовій суміші нижче ГПК.

Досліджено каталітичні властивості в реакції окиснення CO киснем купрум-паладієвих комплексів, нанесених на поліфазовий носій базальтовий туф, який на 70 % складається з природних алюмосилікатів [5, 6].

Мета роботи – вивчити сорбційні властивості базальтового туфу, як природного, так і хімічно-модифікованого стосовно діоксиду сірки за умови його низьких концентрацій у газоповітряній суміші та встановити вплив попередньої сорбції діоксиду сірки на каталітичну активність закріплених на базальтовому туфі комплексів Pd(II)-Cu(II) в реакції окиснення монооксиду вуглецю киснем.

Методика експерименту

В роботі використовували природний базальтовий туф (П-БТ(1)*) з родовища Полицьке II в Ровенській області, глибина залягання 20-30 м. Кислотне модифікування зразків базальтового туфу 3M HNO_3 впродовж 6 годин та отримання каталізатора методом імпрегнування кислотного-модифікованого туфу (Н-БТ(1)*-6) просочувальним розчином, що містить у заданих співвідношеннях хлорид

паладію(II), нітрат купруму(II) (при однаковому вмісті Cu(II) і Pd(II)) і бромід калію, здійснювали за методиками, описаними в роботах [7, 8].

ГПС, що містить SO₂ у концентрації 100 мг/м³, отримували шляхом змішування потоків очищеного повітря і SO₂. Початкову (C_{SO₂}^п) та кінцеву (C_{SO₂}^к) концентрації діоксиду сірки визначали за допомогою приладу «Газоаналізатор 667ЭХ08» («Аналітприлад», Україна), чутливість якого – 2 мг/м³; час встановлення концентрації не більш 60 с.

Дослідження динаміки сорбції SO₂ природним і модифікованими зразками базальтового туфу здійснювали в проточній за газом термостатованій при температурі 18-20 °С установці, у реакторі з нерухомим шаром сорбенту при об'ємній витраті ГПС 1 л/хв і відносній вологості повітря ~ 65 %.

ГПС із визначеною концентрацією CO отримували розведенням концентрованого газу (98-99 об. % CO) повітрям до необхідної концентрації – 300 мг/м³. Повітря попередньо очищали за допомогою фільтрів, заповнених фільтруючим матеріалом ФП і активованим вугіллям марки СКН-К.

Початкову (C_{CO}^п) і кінцеву (C_{CO}^к) концентрації монооксиду вуглецю визначали за допомогою газоаналізатора 621ЭХ 04 («Аналітприлад», Україна) чутливістю 2 мг/м³ (час встановлення показань – не більше 45 с).

Ступінь перетворення CO (η) визначали за формулою:

$$\eta = \frac{(C_{CO}^n - C_{CO}^k)}{C_{CO}^n} \cdot 100, \%$$

Результати та їх обговорення

Нами вивчалася динаміка сорбції діоксиду сірки природним та хімічно-модифікованими зразками базальтового туфу при низьких температурах з газоповітряної суміші, в якій вміст SO₂ складав 100 мг/м³.

Отримані результати (рис. 1, табл. 1) свідчать про те, що для П-БТ(1)* (крива 1) через 130 хв кінцева концентрація діоксиду сірки досягає початкової (C_{SO₂}^п = 100 мг/м³), а час захисної дії (τ_{ГПК}) становить більш ніж 60 хв.

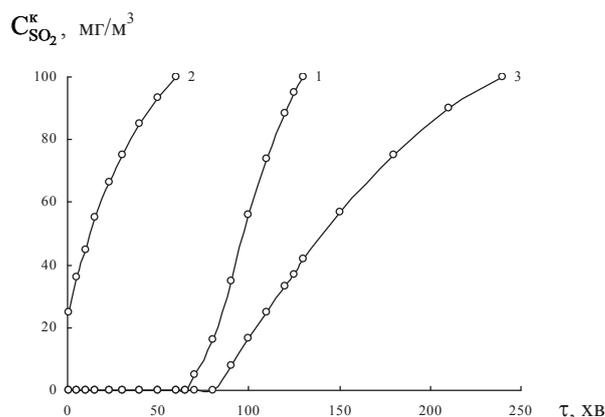


Рис. 1. Динаміка взаємодії діоксиду сірки з природним та хімічно-модифікованим базальтовим туфом:
1 – П-БТ(1)*; 2 – Н-БТ(1)*-6;
3 – Pd(II)-Cu(II)/Н-БТ(1)*-6

(C_{SO₂}^п = 100 мг/м³; m = 10 г;
U = 4,2 см/с; w = 1 л/хв).

Кислотно-модифікований базальтовий (Н-БТ(1)*-6) (крива 2) вже через годину повністю втрачає сорбційні властивості і не демонструє захисні властивості, тобто кислотна обробка майже повністю видаляє центри адсорбції SO₂. В обох випадках (криві 1,2) має місце фізична адсорбція, оскільки продувка чистим повітрям призводить до повної десорбції SO₂.

Таблиця 1

Динаміка сорбції діоксиду сірки природним та хімічно-модифікованими зразками базальтового туфу

$$C_{SO_2}^n = 100 \text{ мг/м}^3; m_k = 10 \text{ г}; U = 4,2 \text{ см/с}; C_{Pd(II)} = 3,1 \times 10^{-5}; C_{Cu(II)} = 2,9 \times 10^{-5}; C_{Br^-} = 1,02 \times 10^{-4} \text{ (моль/г)}; Q_{теор} = 3,1 \times 10^{-4} \text{ моль}$$

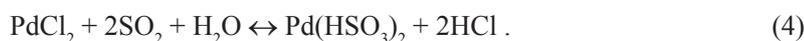
Зразок	$\tau_{ГПК}$, хв	$Q_{експ}^a \cdot 10^4$, моль SO ₂	$Q_{експ}^a$, мг SO ₂	q^a , мг/г
П-БТ(1)*	60	1,4	8,7	0,9
Н-БТ(1)*-6	-	0,2	1,2	0,1
Pd(II)-Cu(II)/Н-БТ(1)*-6 ^б	80	2,0	12,8	1,3

^a Значення $Q_{експ}$, і q відповідають моменту, коли $C_{SO_2}^* = C_{SO_2}^n = 100 \text{ мг/м}^3$

^б Сорбцію SO₂ купрум-паладієвою композицією на П-БТ(1)* не досліджували, тому що та система не виявила каталітичної активності у відношенні CO

Динаміка сорбції каталітичною системою Pd(II)-Cu(II)/Н-БТ(1)*-6 (крива 3) дуже близька до отриманої в разі П-БТ(1)*, однак сорбційні властивості поліпшуються: зростає сорбційна ємність (табл. 1) і час захисної дії дорівнює 80 хв. Але, на відміну від П-БТ(1)*, має місце хемосорбція SO₂. Про те свідчать наступні факти: 1) кислотна модифікація майже повністю видаляє центри фізичної адсорбції SO₂ (рис. 1, крива 2); 2) продувка чистим повітрям не призводить до його видалення (графічні дані не наведені).

Відомо [9 – 12], що SO₂ є отрутою для багатьох каталізаторів окиснення монооксиду вуглецю, які вміщують паладій(II), тому і для складної каталітичної системи K₂PdCl₄-Cu(NO₃)₂-KBr-H₂O/Н-БТ(1)*-6 визначальною є взаємодія SO₂ з паладієм(II), яка супроводжується утворенням сполук різного складу:



Якщо комплекс, що формується за (2), нестійкий і руйнується вже під час продувки зразка повітрям протягом однієї години, то сполуки, що утворюються за реакціями (3) і (4), розкладаються лише при високих температурах (300-350 °C).

Результати табл. 1 показують, що експериментально визначена кількість SO₂, сорбованого системою Pd(II)-Cu(II)/Н-БТ(1)*-6, ($Q_{експ} = 2,0 \times 10^{-4}$ моль) менша, ніж теоретично розрахована ($Q_{теор} = 3,1 \times 10^{-4}$ моль), якщо вважати, що взаємодія відбувається у співвідношенні 1 : 1, тобто за рівняннями (2), (3). Ще більшою буде різниця між $Q_{експ}$ та $Q_{теор}$, якщо припустити, що реакція відбувається у співвідношенні 1 : 2, тобто за рівнянням реакції (4).

На основі вищевказаного, можна припустити, що утворення міцних комплексів SO_2 з Pd(II) зменшує кількість паладію(II), здатного активувати CO . Як приклад, в табл. 2 і на рис. 2 наведені результати щодо впливу попередньої сорбції діоксиду сірки на активність каталізатора $\text{K}_2\text{PdCl}_4\text{-Cu(NO}_3)_2\text{-KBr-H}_2\text{O/H-БТ(1)}^*\text{-6}$ в реакції окиснення CO .

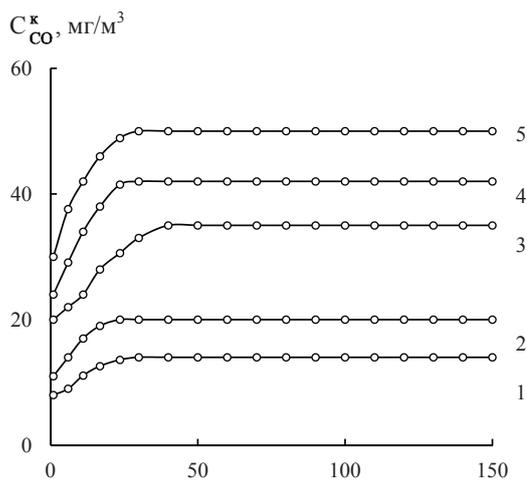


Рис. 2. Зміна C у часі при окисненні монооксиду вуглецю у присутності каталізатора $\text{K}_2\text{PdCl}_4\text{-Cu(NO}_3)_2\text{-KBr-H}_2\text{O/H-БТ(1)}^*\text{-6}$, який попередньо адсорбував діоксид сірки:
 $Q_{\text{SO}_2} \cdot 10^4$, моль: 1 – 0; 2 – 0,58; 3 – 0,88; 4 – 1,18; 5 – 2,00
 $(C_{\text{CO}}^{\text{II}} = 300 \text{ мг/м}^3; C_{\text{Pd(II)}} = 3,1 \cdot 10^{-5}; C_{\text{Cu(II)}} = 2,9 \cdot 10^{-5}; C_{\text{KBr}} = 1,02 \cdot 10^{-4} \text{ моль/г})$

Через каталізатор протягом 1, 2, 3 і 4 годин пропускали газоповітряну суміш, яка містила 100 мг/м^3 (10 ГПК) діоксиду сірки, за умови $T = 293 \text{ К}$, $U = 4,2 \text{ см/с}$; $w = 1,0 \text{ л/хв}$; $m_k = 10,0 \text{ г}$. З рис. 2 видно, що із збільшенням кількості діоксиду сірки (Q_{SO_2}), адсорбованого каталізатором, кінетика реакції не змінюється, але в стаціонарному режимі зростає кінцева концентрація монооксиду вуглецю (тільки при сорбції впродовж 1 год вона дорівнює ГПК, а потім перевищує її). Ступінь очистки повітря від CO знижується з 95 % до 83 % (табл. 2).

Таблиця 2

Вплив попередньо сорбованого SO_2 на активність каталізатора $\text{K}_2\text{PdCl}_4\text{-Cu(NO}_3)_2\text{-KBr-H}_2\text{O/H-БТ(1)}^*\text{-6}$
 $C_{\text{Pd(II)}} = 3,1 \cdot 10^{-5}$; $C_{\text{Cu(II)}} = 2,9 \cdot 10^{-5}$; $C_{\text{KBr}} = 1,02 \cdot 10^{-4} \text{ моль/г}$; $C_{\text{CO}}^{\text{II}} = 300 \text{ мг/м}^3$;
 $U = 4,2 \text{ см/с}$; $T = 293 \text{ К}$; $j = 76 \%$

Тривалість затруєння каталізатора, год.	$Q_{\text{експ}}^*$, мг SO_2	$Q_{\text{SO}_2} \times 10^4$, моль	C_{CO}^{K} , мг/м ³ (стаціонарний режим)	$\eta_{\text{ст}}$, %
0	0	0	14	95
1	4,0	0,58	20	93
2	6,0	0,88	35	88
3	8,0	1,18	42	86
4	12,8	2,00	50	83

Таким чином, встановлено, що внаслідок затруєння SO₂ металокомплексного каталізатора Pd(II)-Cu(II)/H-БТ(1)*-6 він втрачає каталітичну активність в реакції окиснення монооксиду вуглецю через незворотне зв'язування частини паладію(II) з діоксидом сірки.

З отриманих результатів випливає, що виходом з цієї ситуації є застосування в засобах захисту органів дихання від СО фільтруючих елементів, споряджених сорбентами діоксиду сірки для попередньої очистки від нього повітря. Таким сорбентом може бути, наприклад, природний не модифікований базальтовий туф П-БТ(1)*, який продемонстрував достатньо високу сорбційну ємність.

Література

1. Смола В.И., Кельцев Н.В. Защита атмосферы от двуокиси серы. – М. Metallургия, 1976. – С.134-155.
2. Mello M., Eic M. Adsorption of sulfur dioxide from pseudo binary mixtures on hydrophobic zeolites: modeling of the breakthrough curves // Adsorption. – 2002. – Vol.8, N 2. – P.279-289.
3. Rouf S.A., Eic M. Adsorption of SO₂ from wet mixtures on hydrophobic zeolites // Adsorption. – 1998. – Vol.4, N 1. – P.25-33.
4. Gupta A., Gaur V., Verma N. Breakthrough analysis for adsorption of sulfur-dioxide over zeolites // Chem. Eng. Process. – 2004. – Vol.43, N 1. – P.9-22.
5. 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. Киосе, А.Г. Волощук [и др.] // Журн. приклад. химии. – 2009. – Т.82, № 2. – С. 204-208.
6. Ракитская Т.Л., Киосе Т.А., Резник Л.И. Природные и химически-модифицированные базальтовые туфы. Фазовый состав и каталитическая активность поверхностных Cu(II)-Pd(II)-комплексов в реакции окисления монооксида углерода кислородом // Хімія, фізика та технологія поверхні. – 2012. – Т.3, № 2. – С. 215-222.
7. Ракитская Т.Л., Киосе Т.А., Волкова В.Я., Волощук А.Г. Влияние dealминирования природного цеолита на активность Pd(II)-Cu(II)-катализатора окисления монооксида углерода кислородом // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. – 2005. – 10, вип.2. – С.184-191.
8. Ракитская Т.Л., Киосе Т.А., Волкова В.Я., Барбул О.Л. Обгрунтування способу одержання каталізатора на основі Pd(II), Cu(II) і базальтового туфу для низькотемпературного окиснення монооксиду вуглецю киснем // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. – 2008. – Т.13, вип.11. – С. 5-14.
9. Пат. 4158643 США, МКИ В 01 J 21/18. Catalytic carbon for oxidation of carbon monoxide in the presence of sulphur dioxide / Sinha R.K.; applicant and patentholder Calgon Corp. – № 832043; заявл. 09.07.77, № 705649; заявл. 15.07.76, № 557209; заявл. 12.03.75; опубл. 19.06.79
10. Low temperature oxidation of CO over supported PdCl₂-CuCl₂ catalysts / D.J. Koh, J.H. Song, S.-W. Ham [et al.] // Korean J. Chem. – 1997. – Vol. 14, No. 6. – P. 486-490.
11. Заявка 1498571 Великобритания, МКИ В 01 J 33/00, В 01 D 53/34. Preparation of active-carbon-supported catalysts / Sinha R.K.; applicant and patentholder Calgon Corp. – № 9344/74; заявл. 09.03.7 (приор. США № 557209 от 12.03.75); опубл. 18.01.78
12. Заявка 1498572 Великобритания, МКИ В01 J 37/12, В01 D 53/34. Preparation of active carbon-supported oxidation catalysts / Sinha R.K.; applicant and patentholder Calgon Corp. – № 6262/77; заявл. 09.03.76 (приор. США № 557209 от 12.03.75); опубл. 18.01.78.

Стаття надійшла до редакції 23.02.13

Т. А. Киосе

Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова,
кафедра неорганической химии и химической экологии, ул. Дворянская, 2, Одесса,
65026, Украина. E-mail: kiose79@mail.ru

**ВЛИЯНИЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНО АДсорБИРОВАННОГО
ДИОКСИДА СЕРЫ НА КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ
НАНЕСЕННЫХ МЕДНО-ПАЛЛАДИЕВЫХ КОМПЛЕКСОВ
В РЕАКЦИИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛЕНИЯ
МОНООКСИДА УГЛЕРОДА КИСЛОРОДОМ ВОЗДУХА**

Резюме

Установлено отрицательное влияние предварительной адсорбции SO₂ на каталитические свойства нанесенных медно-палладиевых комплексов в реакции низкотемпературного окисления СО кислородом воздуха.

Ключові слова: медно-палладиевые комплексы, диоксид серы, адсорбция, монооксид углерода, каталитическое окисление.

T. A. Kiose

Odessa I.I. Mechnikov National University, Department
of Inorganic Chemistry and Chemical Ecology,
Dvoryanskaya St., 2, Odessa, 65082, Ukraine.
E-mail: kiose79@mail.ru

**THE EFFECT OF SULFUR DIOXIDE ADSORPTION ON THE
CATALYTIC ACTIVITY OF SUPPORTED COPPER-PALLADIUM
COMPLEXES IN THE REACTION OF LOW-TEMPERATURE
CARBON MONOXIDE OXIDATION WITH AIR OXYGEN**

Summary

The negative effect of preliminary SO₂ adsorption on catalytic properties of supported copper-palladium complexes in the reaction of low-temperature CO oxidation with air oxygen has been found.

Keywords: copper-palladium complexes, sulfur dioxide, adsorption, carbon monoxide, catalytic oxidation

УДК 543.426; 546.661; 541.49

О. И. Теслюк¹, С. В. Бельтюкова², Е. О. Ливенцова²

¹Физико-химический институт им. А.В. Богатского НАН Украины, отдел аналитической химии и физико-химии координационных соединений, 65080, г.Одесса, Люстдорфская дорога, 86

²Одесская национальная академия пищевых технологий, кафедра химии и безопасности пищевых продуктов, 65039, г.Одесса, Канатная, 112

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОФЕИНА ПО ТУШЕНИЮ СЕНСИБИЛИЗИРОВАННОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ КОМПЛЕКСНОГО СОЕДИНЕНИЯ ИОНА ТЬ (III)

Изучен эффект тушения кофеином сенсibilизированной люминесценции иона ТЬ(III) в сорбатах комплекса с 1,10-фенантролином и β -циклодекстрином. Найдены оптимальные условия хроматографирования кофеина. В качестве проявляющего раствора предложено использовать хлорид тербий в присутствии 1,10-фенантролина и β -циклодекстрина. Установлены оптимальные условия тушения люминесценции комплексного соединения иона ТЬ(III) кофеином в фазе сорбента. Разработана простая и надежная методика люминесцентного определения кофеина в напитках, содержащих кофеин.

Ключевые слова: сенсibilизированная люминесценция, тербий, кофеин, сорбция.

Алкалоид кофеин (1,3,7-триметилксантин) содержится в листьях чая, зернах кофе, орехах кола, гуаране, мате [1], широко используется в качестве пищевых добавок, входит в состав многих энергетических напитков. Он применяется при заболеваниях, сопровождающихся угнетением центральной нервной и сердечно-сосудистой системы, для повышения психической и физической работоспособности, уменьшения усталости и сонливости, понижает агрегацию тромбоцитов. Кофеинсодержащие напитки находят широкое применение, в то же время границы диапазонов лечебной и токсической концентрации этого препарата близки, в связи с чем возникает необходимость контроля за содержанием кофеина в растительном сырье и пищевых продуктах.

Для определения кофеина используют титриметрические [1], спектрофотометрические [2,3], хроматографические [5-7] методы, а также метод капиллярного электрофореза [8-9].

Согласно ГОСТ [2] основным методом определения кофеина является фотометрический, основанный на экстракционном выделении кофеина, с последующим его гидролитическим окислением в тетраметилпурпуровую кислоту и измерении оптической плотности окрашенного продукта при $\lambda=540$ нм. Методика спектрофотометрического определения кофеина, основанная на реакции азосочетания тетрафторбората-4-нитрофенилдиазония с продуктами щелочного гидролиза кофеина с образованием окрашенных продуктов, предложена в [3]. Определение кофеина спектрофотометрическим методом описано в [4].

Титриметрические и спектрофотометрические методы применяются в основном для определения кофеина в простых по составу фармацевтических препаратах [1-3]. При определении кофеина в растительном сырье чаще всего используются

хроматографические методы [5-7] или метод капиллярного электрофореза [8,9]. Сравнительная характеристика методов определения кофеина дана в [10]. Авторы отмечают, что предпочтительным при определении кофеина в кофе является метод высокоэффективной жидкостной хроматографии.

В последнее время при определении биологически активных веществ широко применяют [11] люминесцентные сенсоры на основе комплексных соединений ионов лантанидов (III) – Eu(III) и Tb (III), в которых осуществляется внутримолекулярный перенос энергии возбуждения от молекулы органического лиганда к иону лантанида, благодаря чему интенсивность люминесценции ($I_{\text{люм}}$) последних значительно возрастает. Введение в систему лантанид–лиганд–сенсориализатор различных органических соединений может приводить как к тушению, так и к увеличению $I_{\text{люм}}$ иона лантанида. Эффект тушения $I_{\text{люм}}$ лантанидного сенсора используют при определении фосфатсодержащих органических лигандов – щелочной фосфатазы [12], аденозинтрифосфата [13], лицетина [14], прогестерона [15], карведиола [16] и др. соединений.

В данной работе показана возможность определения кофеина по тушению $I_{\text{люм}}$ люминесцентного сенсора – комплекса Tb (III) с 1,10 – фенантролином (Фен) в присутствии β -циклодекстрина (β -ЦД) в твердой фазе сорбента.

Экспериментальная часть

Хлорид тербия готовили растворением высокочистого оксида (99,98%) в хлористоводородной кислоте (1:1) с последующим удалением ее избытка упариванием. Концентрацию Tb (III) устанавливали комплексонометрическим титрованием. Растворы кофеина и β -циклодекстрина готовили растворением точных навесок в дистиллированной воде. Точную навеску 1,10-фенантролина растворяли в дистиллированной воде с добавлением хлористоводородной кислоты до pH 4,5-5,0.

Спектры люминесценции иона Tb (III) регистрировали в области 500-600 нм с помощью спектрометра ИСП-51 с фотоэлектрической приставкой ФЭП-1.

Люминесценцию возбуждали ртутно-кварцевой лампой ДРШ-250 со светофильтром УФС-2.

Выделение кофеина из листьев чая проводили по методике [17]. При этом образец чая измельчали в фарфоровой ступке, точную навеску чая (1г) количественно переносили в мерную колбу вместимостью 100 мл, доводили дистиллированной водой до объема 60-70мл, выдерживали 45 мин на водяной бане, охлаждали до комнатной температуры, доводили до метки дистиллированной водой, фильтровали.

Все измерения проводили при комнатной температуре (19-21°C). pH растворов измеряли стеклянным электродом на pH метре ОР-2Н/1 (Radelkies, Венгрия).

Результаты и их обсуждение

Для выделения кофеина из экстракта использовали метод тонкослойной хроматографии. С целью выбора оптимальных условий и режимов хроматографирования исследован ряд неподвижных фаз, различающихся по своим свойствам (пластинки Silufol, Sorbfil, СТХ – 1А, марки Merck). Наилучшим оказалось применение хроматографических пластинок марки Merck TLC Aluminium Plates.

Подвижная фаза при хроматографировании выбрана экспериментально (табл.1). Как видно из таблицы 1, наибольшая подвижность кофеина R_f 0,58 и 0,52 обнаруживается при использовании смесей органических растворителей бензол: метанол: уксусная кислота и этилацетат: метанол.

Таблица 1

Влияние состава подвижной фазы на подвижность (R_f) кофеина

Подвижная фаза	R_f
Этилацетат: уксусная кислота (95:5)	0,26
Этилацетат:метанол (5:2)	0,52
н-гексан: этилацетат: этанол (50:30:8)	0,17
Бензол: метанол: уксусная кислота (10:5:1)	0,58
Хлороформ: этилацетат: муравьиная кислота (50:40:1)	0,33

Изучение влияния объема пробы, наносимого на пластинку, показало, что лучший результат достигается при нанесении пробы объемом 20 мкл. При меньших или больших количествах пробы пятна на пластинке приобретают вытянутую форму.

В качестве проявляющих использовали растворы хлорида Tb (III), 1,10-фенантролина и β -циклодекстрина. Согласно литературным данным [18], ионы Tb (III) образуют с 1,10-фенантролином комплекс с соотношением компонентов 1:2, в котором ионы Tb (III) проявляют интенсивную люминесценцию [19]. Интенсивность люминесценции значительно возрастает в тонком слое сорбента на пластинках для ТСХ. С целью оптимизации аналитического сигнала изучено влияние поверхностно-активных веществ различной природы: Тритона X-100, Бридж-35, Твин-80, лаурилсульфата натрия, цетилпиридиний хлорида, а также β -циклодекстрина и различных растворителей на люминесцентные свойства комплекса. Установлено что ПАВ и растворители не оказывают значительного влияния на $I_{\text{люм}}$ ионов Tb (III) в данном комплексе и максимальная $I_{\text{люм}}$ наблюдается при использовании в качестве проявляющих водных растворов.

$I_{\text{люм}}$ сорбата комплекса Tb (III) – Фен в 5-7 раз возрастает в присутствии β -циклодекстрина. Согласно литературным данным [20,21], в комплексах лантанидов с Фен, так же, как и в комплексах с дигидроксифенолами, молекула лиганда находится в полости β -циклодекстрина, образуя соединения включения типа «гость-хозяин». Молекулы β -циклодекстрина гидрофобны внутри и гидрофильны по «краям», что способствует образованию прочных комплексов включения с Фен, в которых последний выступает в качестве «гостя». Вытеснение молекул воды из внутренней сферы комплекса способствует уменьшению безызлучательных потерь энергии возбуждения и, соответственно, увеличению интенсивности люминесценции.

Циклодекстрины применялись ранее в качестве подвижных фаз в ТСХ органических реагентов ксантенового и хинолонового рядов [22].

Зависимость $I_{\text{люм}}$ сорбата Tb(III) от концентрации β -циклодекстрина приведена на рис.1. Наибольшая интенсивность люминесценции обнаруживается при концентрации β -циклодекстрина $3 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Изучение зависимости интенсивности люминесценции сорбата от количества 1,10-фенантролина показало, что оптимальным является использование 0,05%-го раствора.

В присутствии кофеина наблюдается тушение аналитического сигнала комплексного соединения Tb (III) с Фен и β -ЦД на поверхности тонкого слоя сорбента в широком интервале рН 3,0-9,5, с максимальным тушением аналитического сигнала при рН 6,8-7,0. Для создания рН раствора использовали уротропин (4%-ный водный раствор).

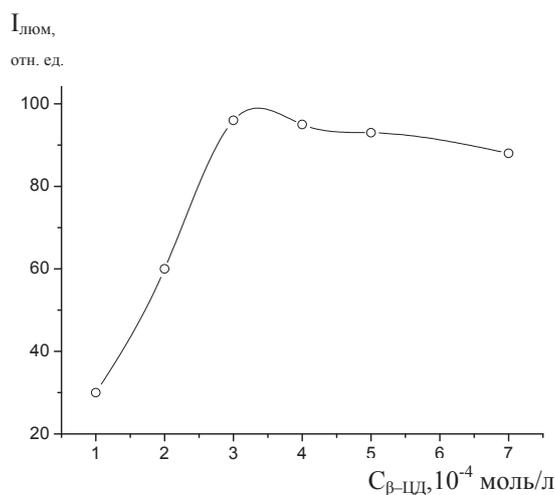


Рис. 1. Зависимость $I_{\text{люм}}$ Tb(III) в комплексе с 1,10-фенантролином и β -ЦД от концентрации β -ЦД ($C_{\text{Tb}^{3+}}=1 \cdot 10^{-4}$ моль/л)

Определение кофеина проводили в чаях, кофе и «энергетических» напитках.

Методика определения

Анализируемую пробу разбавляют дистиллированной водой в соотношении 1:10. Микрошприцем 20 мкл пробы наносят на линию старта хроматографической пластинки. Параллельно на пластинку наносят стандартный раствор кофеина, который содержит $1 \cdot 10^{-6}$ - $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л кофеина, в зависимости от предполагаемого содержания в пробе. Пластинку высушивают и помещают в хроматографическую камеру в подвижную фазу (смесь бензол: метанол: уксусная кислота=10:5:1). Когда фронт растворителя достигает высоты 70 мм, пластинку извлекают из камеры и отмечают положение фронта растворителя. Полученную хроматограмму высушивают и равномерно последовательно обрабатывают растворами хлорида тербия ($1 \cdot 10^{-4}$ моль/л), 1,10-фенантролина (0,05% раствора), β -циклодекстрина ($3 \cdot 10^{-4}$ моль/л) и уротропина (4%-ый водный раствор). После нанесения проявляющих растворов пластинку сушат и идентифицируют кофеин согласно положению пятна на хроматографической пластинке в свете ультрафиолетовой лампы с $\lambda_{\text{возб}}=365$ нм. Значение R_f для кофеина составляет 0,58. В зависимости от содержания кофеина в пробе наблюдают более или менее интенсивную люминесценцию иона Tb (III) зеленого цвета.

Количественное определение кофеина проводят по градуировочному графику (рис. 2), для построения которого поступают таким образом. На пластинку наносят различные количества стандартного раствора кофеина и далее проводят хроматографирование и проявление хроматограммы, как описано выше. Затем из пластинки вырезают пятна с кофеином, помещают в кювету для твердых образцов и измеряют $I_{\text{люм}}$ при $\lambda_{\text{изл}} = 545\text{нм}$. По полученным данным строят градуировочный график, откладывая на оси абсцисс концентрацию кофеина, а на оси ординат – значения интенсивности люминесценции. Зависимость $I_{\text{люм}}$ сорбата от $C_{\text{кофеина}}$ линейна в интервале концентраций кофеина 0,01–0,8 мг/мл. Предел обнаружения кофеина составляет 0,002 мг/мл.

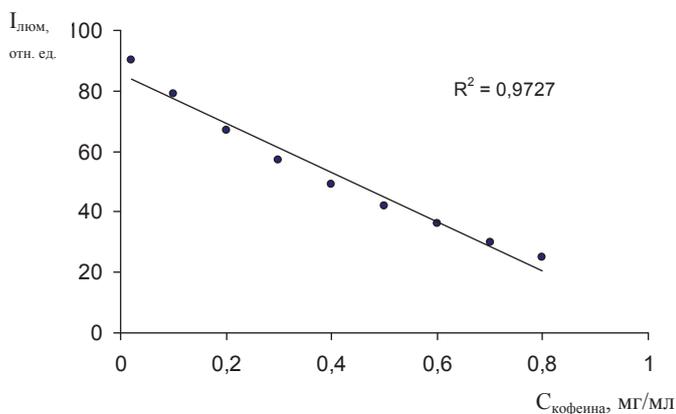


Рис. 2. Градуировочный график для определения кофеина

Результаты определения кофеина и проверка правильности полученных результатов методом добавок приведены в таблице 2.

Таблица 2

Результаты определения кофеина в напитках методом ТСХ (n=5; P=0.95)

Объект анализа	Введено, мг/мл	Найдено в пробе с добавкой, мг/мл	Найдено в пробе, мг/мл	S_r %
Черный чай «Dilmah»	0,1	0,287±0,021	0,187	6,3
	0,2	0,389±0,024	0,189	5,5
Зеленый чай «Greenfield»	0,1	0,455±0,028	0,355	5,4
	0,2	0,553±0,030	0,353	4,7
Кофе растворимый Nescafe	0,1	0,458±0,030	0,358	5,8
	0,2	0,560±0,031	0,360	4,9
Coca-cola	0,1	0,265±0,019	0,165	6,3
	0,2	0,363±0,023	0,163	5,5
Pepsi cola	0,1	0,237±0,017	0,137	6,1
	0,2	0,339±0,019	0,139	4,8
Red Bull	0,1	0,449±0,027	0,349	5,2
	0,2	0,552±0,031	0,352	4,9

При n=5, P=0.95 величина относительного стандартного отклонения составляет 4,7-6,3%.

Выводы

Показана возможность применения эффекта тушения сенсibilизированной твердофазной люминесценции ионов Tb(III) в комплексе с 1,10-фенантролином и β -циклодекстрином в присутствии алкалоида кофеина для определения последнего в напитках, содержащих кофеин. Разработана простая, высокочувствительная методика количественного сорбционно-люминесцентного определения кофеина.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Глущенко Н.Н., Плишенева Т.В., Попков В.А. Фармацевтическая химия. М.: Академия, 2004. – 384с.
2. ГОСТ 29148-97 «Кофе натуральный растворимый»: Технические условия.
3. Андреева К.Ю., Дмитренко С.Г., Золотов Ю.А. Спектрофотометрическое определение кофеина и теофиллина по реакции азосочетания с тетрафторборатом 4-нитрофенилдиазония // Зав. лаб. Диагностика материалов. – 2010. – Т.76, №2. – С.21–24
4. Piezko G., Baranovska I., Flores A. Determination of energizers in energy drinks // Журн. аналит. хим. – 2010. – Т.12, №65. – С.1257–1263.
5. Хасанов В.В., Дычко К.А., Куряева Т.Т., Рыжова Т.Л., Мальцева Е.В. Новый способ определения кофеина // Журн. прикладной химии. – 2005. – Т.78, №9. – С.1451–1454.
6. Голубецкий Т.Б., Будко Е.В., Басова Е.М., Иванов В.М., Костарной А.В. Хроматографическое разделение парацетамола, кофеина и аспирина на сорбенте с привитыми нитрильными группами и анализ таблеток «АскофенП» // Журн. аналит. химии. – 2007. – Т.62, №6. – С.636–640.
7. Карцова Л.А., Алексеева А.В. Использование селективного комплексообразования катехинов с ионами Fe³⁺ при определении кофеина в чае методом высокоэффективной тонкослойной хроматографии // Журн. аналит. химии – 2009. – Т.64, №9. – С.954–958.
8. Карцова Л.А., Ганжа О.В., Алексеева А.В. Возможности и ограничения различных режимов капиллярного электрофореза для количественного определения катехинов и кофеина в черном и зеленом чае // Журн. аналит. химии. – 2010. – Т.65 №2. – С.212–217.
9. Папиева И.С., Курсанов Д.О., Легин А.В., Карцова Л.А., Алексеева А.В., Власов Ю.Г., Бхаттачария Н., Саркар С., Бандиопадхай Р. Анализ образцов чая с помощью мультисенсорной системы и капиллярного электрофореза // Журн. аналит. химии. – 2011. – Т.84, №6. – С.940–947.
10. Пилипенко В.П., Бибиб О.В., Прихода Н.Н. Сравнительная характеристика методов определения кофеина // Вопросы химии и хим.технол. – 2009. – №2. – С.89–91.
11. Егорова А.В., Скрипинец Ю.В. Применение сенсibilизированной люминесценции ионов лантанидов в биоанализе. – Одесса: Астропринт, 2008. – 198с.
12. Schrenkhammer P., Rosnicek Y.C., Duerkop A., Wolfbeis O.S., Schaferling M. Time-resolved fluorescence-based assay for the determination of alkaline phosphatase activity and application to the screening of inhibitors // J. Biomol. Screen. – 2008. – Vol.13, N1. – P.9–16.
13. Штыков С.Н., Смирнова Т.Д., Былинкин Ю.Г. Определение аденозинтрифосфорной кислоты по тушению флуоресценции дикетонатного хелата европия (III) в мицеллах неонного ПАВ Бридж-35 // Журн. аналит. химии. – 2004. – Т.59, №5. – С.495–499.
14. Bian W., Jrang C. Highly sensitive spectrofluorimetric determination of trace amounts of lecithin using a norfloxacin-terbium probe // Chim. Acta. – 2006. – Vol. 368. – P.144–148.
15. Леоненко И.И., Александрова Д.И., Егорова А.В., Антонович В.П., Украинец И.В. Определение погестерона с использованием эффекта тушения комплексного соединения Tb(III) // Вісник ОНУ. Серія «Хімія». – 2010. – Т.15, вип.2. – С.29–39.
16. Leonenko I., Aleksandrova D., Yegorova A. Determination of carvedilol by its quenching effect on the luminescence of terbium complex in dosage form // Acta Polonica Pharmaceutica. – 2011. – Vol.68, N3. – P.325–330.
17. ГОСТ 1936-85. Чай. Правила приемки и методы анализа.
18. Яцимирский К.Б., Костромина Н.А., Шека З.А., Давиденко Н.К., Крисс Е.Е., Ермоленко В.И. Химия комплексных соединений редкоземельных элементов. – К.: «Наукова думка», 1966. – 493 с.
19. Kallistratos G., Kallistratos U., Mündner H. Fluorescent properties of aromatic complexes with Rare earths and other elements of the (III)a-group // Chim. Chronica New Series. – 1982. – Vol.11. – P. 249–266.
20. Хоменко В.С. Исследование аддуктообразования иона лантанида с β -циклодекстрином, диаза-18-краун-6 и 1,10-фенантролином в растворе // Координационная химия. – 1992. – Т.18, №2. – С.218–220.

21. Грачев М.К., Сеньюшкина Н.А., Курочкина Е.Н., Лысенко С.А. Комплексы включения β -циклодекстрина с дигидроксифенолами различной природы // Журн. общей химии. – 2009. – Т.79, №9. – С.1476–1479.
22. Сумина Е.Г., Атаян В.В., Штыков С.И. Применение циклодекстриновых подвижных фаз в тонкослойной хроматографии органических реагентов ксантенового и хинолинового ряда // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2008. – Т.8, вып.1. – С.83–93.

Стаття надійшла до редакції 17.02.13

О. І. Теслюк¹, С. В. Бельтюкова², Е. О. Лівенцова²

¹Фізико-хімічний інститут ім. А.В. Богатського НАН України, відділ аналітичної хімії та фізико-хімії координаційних сполук, 65080, м.Одеса, Люстдорфська дорога, 86

²Одеська національна академія харчових технологій, кафедра хімії та безпеки харчових продуктів, 65039, м.Одеса, Канатна, 112

ВИЗНАЧЕННЯ КОФЕЇНУ ЗА ГАСІННЯМ СЕНСИБІЛІЗОВАНОЇ ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ КОМПЛЕКСНОЇ СПОЛУКИ ІОНУ ТЬ (III)

Резюме

Вивчено ефект гасіння кофеїном сенсibilизованої люмінесценції іону Ть (III) у сорбатах комплексу з 1,10-фенантроліном та β -циклодекстріном. Знайдено оптимальні умови хроматографування кофеїну. У якості проявляючого розчину запропоновано використовувати хлорид тербію у присутності 1,10-фенантроліну та β -циклодекстрину. Встановлено оптимальні умови гасіння люмінесценції комплексної сполуки іону Ть (III) кофеїном у фазі сорбенту. Розроблена проста та надійна методика люмінесцентного визначення кофеїну у напоях, що містять кофеїн.

Ключові слова: сенсibilизована люмінесценція, тербій, кофеїн, сорбція.

O. I. Teslyuk¹, Beltyukova S.V.², Liventsova E.O.²

¹A.V. Bogatsky Physico-Chemical Institute of National Academy of Sciences of Ukraine, 86 Lustdorfskaya doroga, 65080, Odessa, Ukraine

²National academy of food technologies of Odessa, Department of Chemistry and Safety of food products, St. Kanatnaya, 112, 65039, Odessa, Ukraine

DETERMINATION OF CAFFEINE WITH THE USE QUENCHING OF SENSIBILIZED LUMINESCENCE OF TERBIUM (III) COMPLEX

Summary

The effect of luminescence of Tb(III) ion quenching by caffeine in sorbates complex with 1,10-phenanthroline and β -cyclodextrin was studied. The optimal condition for the determination of caffeine by layer chromatography method was investigated. The terbium chloride (III) with 1,10-phenanthroline and β -cyclodextrin was proposed as an enhanced solution. The optimal condition for the quenching luminescence of Tb(III) complex in sorbent phase was investigated. The simple and reliable method of the caffeine quantitative determination in caffeine beverages by the thin-layer chromatography method was developed.

Key words: sensibilized luminescence, terbium, caffeine, sorption.

УДК 543:543.054:544.726

Е. М. Гузенко

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

ОСОБЕННОСТИ ДИНАМИКИ СОРБЦИИ КОМПЛЕКСА 1,5-ДИФЕНИЛКАРБАЗОНАТА ХРОМА(III) КАТИОНИТАМИ КУ-2-8 И КБ-4П-2 ИЗ ВОД РАЗНЫХ КАТЕГОРИЙ

С помощью динамических и кинетических кривых, учитывающих изменение количества извлечённого комплекса 1,5-дифенилкарбазоната хрома(III), а также коэффициента скорости процесса сорбции установлены особенности механизма формирования адсорбционных слоёв на поверхности ионообменников КУ-2-8 и КБ-4п-2 в присутствии суммы неорганических ионов, характерных для природных и сточных вод.

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

Изучение равновесных динамических критериев сорбционных процессов позволяет оптимизировать условия концентрирования веществ, а также получить сведения о специфике формирования адсорбционных слоёв на поверхности сорбентов [1, 2]. На практике ионообменные процессы в значительной степени усложняются из-за возникновения дополнительных эффектов, таких как частичная дегидратация поглощённых ионов, образование ионных пар, комплексообразования в растворах и т. д. [3]. Одновременно с этим на специфичность извлечения веществ из водных объектов разных категорий, существенное влияние может оказывать индивидуальная природа ионообменника или обменивающихся ионов, что определяется их химическими свойствами и структурными факторами [3, 4].

Синтетические смолы с матрицей из полистирола и сшивкой из дивинилбензола имеют большое практическое значение и проявляют высокую избирательность при извлечении органических и неорганических соединений [3–5]. Например, слабокислотные катиониты, к которым относят смолы с карбоксильными группами (КБ-2, КБ-4, КБ-4п-2 и др.), обладают высокой концентрацией функциональных групп в фазе ионита, которые выступают в роли центров электрорвалентного взаимодействия, способны участвовать в ион-дипольном, диполь-дипольном взаимодействиях, образовании водородных связей и т. д. [4, 6]. К сильнокислотным катионитам относят смолы, содержащие сульфогруппу (СДВ, КУ-1, КУ-2, КУ-2 и др.), присутствие которой обуславливает преимущественно ионообменные эффекты. Следовательно, изучение процессов сорбции в гетерогенных системах типа «раствор сорбата – поверхность сорбента» с использованием органических полимероидов – ионитов, позволяет выявлять их индивидуальные особенности [4, 6].

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 комплексные соединения (КС), которые используются в виде аналитических форм как источники аналитического сигнала. В работах [7–10] изучено влияние суммы неорганических ионов (K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} ,

Co^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, HCO_3^- , Cl^- , NO_3^- , F^- , SO_4^{2-} , HPO_4^{2-} , MoO_4^{2-}), присутствующих в водах различных категорий, на массообменные процессы извлечения хрома(VI) в виде его комплексного соединения с редокс-реагентом 1,5-дифенилкарбазидом (ДФК), используемого в качестве аналитической формы хрома(VI) –дифенилкарбазоната хрома(III) (ДФКАТ–Cr(III)). С учётом заряда последнего, носителями указанной формы могут служить органополимерные иониты – сильнокислотный катионообменник КУ–2–8 и слабокислотный катионообменник КБ–4п–2.

С учётом выше изложенного настоящая работа посвящена проведению сравнительной оценки динамических и кинетических параметров массопереноса в гетерогенных системах (ГС): **I** – «водный раствор комплекса ДФКАТ–Cr(III)– катионообменник КБ–4п–2», **I'** – «водный раствор комплекса ДФКАТ–Cr(III)– катионообменник КУ–2–8», **II** – «водный раствор комплекса ДФКАТ–Cr(III)– катионообменник КБ–4п–2 + модельный раствор поверхностных вод (МР_{ПВ})», **II'** – «водный раствор комплекса ДФКАТ–Cr(III)– катионообменник КУ–2–8 + МР_{ПВ}», **III** – «водный раствор комплекса ДФКАТ–Cr(III)– катионообменник КБ–4п–2 + модельный раствор сточных вод (МР_{СВ})», **III'** – «водный раствор комплекса ДФКАТ–Cr(III)– катионообменник КУ–2–8 + МР_{СВ}».

Экспериментальная часть

Водные растворы комплексов ДФКАТ–Cr(III) готовили согласно методике приведенной в [11], с начальной концентрацией ($C_{\text{нач}}$) хрома(VI) 0,1 мкг/мл для МР_{ПВ} и 5,0 мкг/мл для МР_{СВ}. Концентрацию хрома(VI) в растворе контролировали фотометрически на КФК–2 при $\lambda = 540$ нм в кюветах с толщиной оптического слоя $l = 5$ см.

Изучение динамики сорбции проводили в сорбционной колонке (СК) с внутренним диаметром 10 мм, содержащей катиониты КУ–2–8 (Н-форма) и КБ–4п–2 (Na-форма) массой $m_c = 0,5$ г, с диаметром зёрен (d_3) фракцией $0,43 \div 0,50$ мм, полученной ситовым отбором. Через слой сорбента пропускали растворы комплекса ДФКАТ–Cr(III) с объёмной скоростью $V_{\text{об}} = 6,0$ мл/мин, регистрируя остаточную концентрацию ($C_{\text{ост}}$) на выходе из СК фотометрическим методом.

По полученным данным рассчитаны ряд количественных характеристик с использованием следующих формул:

– количество сорбированного комплекса ДФКАТ–Cr(III) в фазе сорбента

$$Q = \frac{C_{\text{нач}} - C_{\text{ост}}}{m_c} \cdot V_{\text{р-ра}};$$

– время продолжительности сорбции $\tau_{\text{конт}} = \frac{V_{\text{р-ра}}}{V_{\text{об}}}$, где $V_{\text{р-ра}}$ – объём раствора, прошедшего через СК, мл.

Результаты и их обсуждения

Известно [1, 2], что построение динамических кривых сорбции позволяет оценить не только рабочие характеристики сорбентов, но и получить информацию о специфике образования адсорбционных слоёв на их поверхности. С этой целью

получены выходные кривые сорбции комплекса ДФКАТ-Cr(III) на ионитах КБ-4п-2 и КУ-2-8 в динамическом режиме (рис. 1).

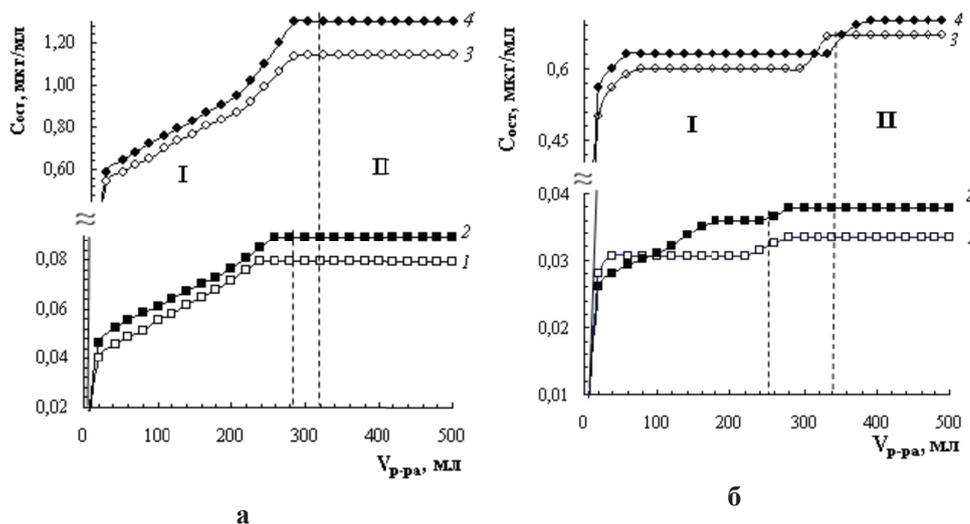


Рис. 1. Выходные кривые сорбции комплекса ДФКАТ-Cr(III):

а – катионит КБ-4п-2; б – катионит КУ-2-8 (кривые 1, 3 – системы I, I'; кривые 2 – системы II, II'; кривые 4 – системы III, III').

Сравнительный анализ выходных кривых позволяет утверждать об их идентичной форме в исследуемых системах, а также наличии двух *участков I и II*, характеризующих этапы формирования адсорбционных слоёв КС на ионитах. *Участок I* соответствует образованию первичного монослоя на поверхности сорбентов реализующегося за счёт электростатического притяжения положительно заряженного комплекса ДФКАТ-Cr(III) отрицательно заряженной поверхностью катионообменников, в результате этого поверхность катионитов дополнительно гидрофобизируется. При дальнейшем пропускании раствора сорбата через слой сорбента возможен процесс переориентации молекул КС относительно поверхности сорбентов и формирование более плотного адсорбционного слоя. Последнее подтверждается неизменными значениями $C_{ост}$ при постоянной $V_{об}$ (рис. 1, *участки II*).

Необходимо отметить, что присутствие суммы неорганических ионов в ГС значительно изменяет форму выходных кривых на *участках I*. Этот факт можно объяснить наличием конкурентной сорбции в исследуемых ГС. Для выявления индивидуальных особенностей сорбции комплекса ДФКАТ-Cr(III) на КБ-4п-2 и КУ-2-8 проведена обработка выходных кривых в координатах $Q = f(t_{конт})$ (рис. 2).

На кривых 1 и 2 (рис. 2 а) можно выделить три участка, которые позволяют утверждать о реализации в системе трёх стадий формирования адсорбционного слоя на поверхности КБ-4п-2. *Участок I* (рис. 2 а) отвечает за начало образования монослоя за счёт планарной ориентации комплексных ионов на поверхности ионита, что сопровождается конкурентной сорбцией фоновых электролитов по отношению к КС.

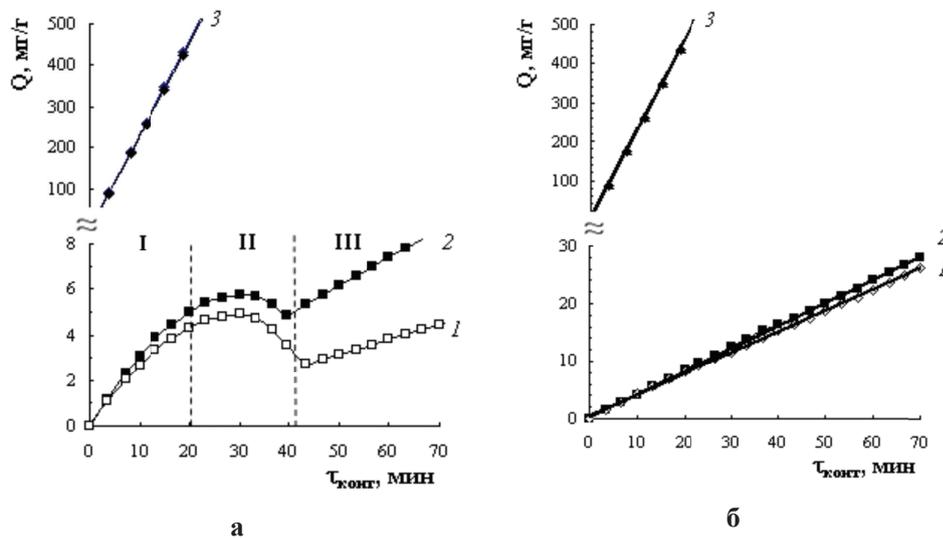


Рис. 2. Зависимость количества сорбированного комплекса ДФКАТ-Сг(III) от времени сорбции: а – катионит КБ-4п-2; б – катионит КВ-2-8 (кривые 1, 3 – системы I, I'; кривые 2 – системы II, II').

В процессе пропускания всё больших объёмов сорбата, содержащего ионы ПВ или СВ в растворе КС, в первую очередь сорбируются двух- и трёхзарядные катионы, содержащиеся в данных категориях воды, а затем более объёмные ионы КС. Необходимо отметить, что неорганические ионы достигают поверхности сорбента за более короткий промежуток времени, чем ионы КС, что объясняется невысокой скоростью диффузии последних в растворе. В результате этого уменьшается число свободных адсорбционных центров на поверхности ионита, способных адсорбировать КС. В свою очередь, во время индукционного периода, установление динамического равновесия происходит в результате постепенного вытеснения неорганических ионов с поверхности ионообменника в глубь раствора (рис. 2 а, *участок II*). Последние обнаруживали в отдельных порциях раствора (объёмом по 20 мл), вытекающего из сорбционной колонки, путём проведения соответствующих качественных реакций. Установлено, что в первых порциях ($V_{p-ра} = 20$ мл) исследуемых МР_{ПВ} и МР_{СВ}, которые прошли через слой катионита, не содержалось соответствующих неорганических ионов. Однако в следующих порциях ($V_{p-ра} = 40$ мл) обнаружены: K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , HCO_3^- , Cl^- , NO_3^- , F^- , SO_4^{2-} (для МР_{ПВ}) и Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} (для МР_{СВ}), в порциях раствора объёмом 60 мл: Zn^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , HPO_4^{2-} , MoO_4^{2-} (для МР_{ПВ}), а в порциях раствора объёмом 100 мл: Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} (для МР_{ПВ}) и Cr^{3+} , Fe^{3+} (для МР_{СВ}).

Последняя стадия концентрирования (рис. 2а, *участок III*) подтверждает формирование плотного адсорбционного слоя на поверхности ионита. Последнее утверждение хорошо согласуется с рассчитанными численными значениями коэффициента скорости процесса сорбции (B) (табл.), полученными путём обработки прямолинейных *участков I и III* (рис. 2 а, кривые 1 и 2), а также линейных

зависимостей в целом для систем I', II', III' (рис. 2 б, кривые 1–3) и системы III (рис. 2 а, кривая 3).

Необходимо отметить, что все приведенные рассуждения о процессах формирования адсорбционного слоя, происходящих в ГС I и II, справедливы и для остальных исследуемых ГС.

Таблица

Численные значения коэффициента B для исследуемых ГС

B, мг/(г·мин)	ГС – ДФКАТ-Сг(III) – КУ-2-8		
	Система I'	Система II'	Система III'
	0,37	0,39	25,7
	ГС – ДФКАТ-Сг(III) – КБ-4п-2		
	Система I	Система II	Система III
	Участок I (рис. 2 а, кривая 1)		
	0,19	0,23	
	Участок III (рис. 2 а, кривая 2)		
	0,06	0,12	21,5

Как видно из таблицы меньшие численные значения коэффициента B для систем I, II и III по сравнению с системами I', II' и III' можно объяснить влиянием структуры матрицы сорбентов. Так, в отличие от катионита КУ-2-8, где отрицательные заряды локализованы по сульфогруппам, на поверхности КБ-4п-2 отсутствуют локальные заряды, т. е. отрицательный заряд матрицы сорбента распределен по всей его поверхности за счёт Н-связей между слабокислотными СООН-группами. Кроме того, как указывалось ранее, в начале процесса формирования адсорбционного слоя, молекулы КС сорбируются планарно, вследствие чего они частично блокируют активные центры на поверхности сорбента, а также способствуют флуктуации заряда матрицы сорбента по его поверхности. При дальнейшей реализации процесса происходит переориентация молекул адсорбата, закрепленных на поверхности ионита, что сопровождается разблокированием активных центров поверхности сорбента. В дальнейшем сорбционный процесс может сопровождаться перераспределением КС на поверхности уже сформированного первичного монослоя сорбата, о чем свидетельствует довольно быстрое достижение динамического равновесия в системе. Для системы «ДФКАТ-Сг(III) – КУ-2-8» все описанные процессы проходят достаточно быстро, что объясняется, как было отмечено выше, наличием локальных адсорбционных центров на поверхности сорбента КУ-2-8.

Таким образом, при извлечении в динамическом режиме комплекса ДФКАТ-Сг(III) в присутствии суммы неорганических ионов, моделирующих растворы ПВ и СВ, используя катионообменники КБ-4п-2 и КУ-2-8 в качестве сорбентов, получены кинетические и динамические выходные кривые сорбции, позволяющие выявить особенности формирования адсорбционных слоёв на катионитах. Установлено что количественный и качественный состав вод, а также структурные особенности катионообменников оказывают существенное влияние на динамические и кинетические факторы процесса сорбции целевого компонента.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРЫ

1. Коган В. Б. Теоретические основы типовых процессов химической технологии / В. Б. Коган – Л.: Химия, 1977. – 592 с.
2. Веницианов Е. В. Оптимизация динамического сорбционного концентрирования в аналитической химии / Е. В. Веницианов, И. Б. Ковалев, Г. И. Цизин // В сб.: Теор. и пр. сорбц. процессов. Межвузовский сб. науч. трудов. – Воронеж.: Воронежск. гос. университет. – № 23. – 1998. – С. 24.
3. Синявский В. Г. Селективные иониты. – Киев: Техника, 1967. – 166 с.
4. Кокотов Ю. А. Иониты и ионный обмен. – Л.: Химия, 1980. – 152 с.
5. Адсорбция органических веществ из воды / [Когановский А.М., Клименко Н.А., Левченко Т.М., Рода И.Г.]. – Л.: Химия, 1990. – 256 с.
6. Лурье А. А. Сорбенты и хроматографические носители. – М.: Химия, 1978. – 320 с.
7. Чеботарьов 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.
8. Чеботарєв А. Н., Гузенко Е. М., Постыка А. И. и др. Сорбционное извлечение хрома(VI) в виде его комплекса с 1,5-дифенилкарбазидом сорбентом КБ-4п-2 в динамическом режиме // Міжнар. науково-практ. конф. «Екологічні проблеми Чорного моря». Збірник докладів та статей. – Одеса. – 27-28 жовтня, 2011. – С. 220-223.
9. Чеботарєв А. Н., Гузенко Е. М. Влияние солевых ионов природных и сточных вод на реакции взаимодействия и сорбционное извлечение хрома(VI) в виде его комплексов с 1,5-дифенилкарбазидом и кармоазином // Вестник ОНУ. Сер. Химия – 2010. – Т. 15. – Вып. 12-13. – С. 80-85.
10. Чеботарєв А. Н., Гузенко Е. М. Влияние макросостава природных и сточных вод на извлечение хрома(VI) в виде его комплексов с редокс-реагентами в динамическом режиме // Вопросы химии и хим. технологии. – 2012. – № 1. – С. 114-118.
11. Методы спектрофотометри в УФ и видимой областях в неорганическом анализе / З. Марченко, М. Бальцежак. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007. – 711 с.

Стаття надійшла до редакції 12.02.12

О. М. Гузенко

Одесський національний університет імені І. І. Мечникова,
кафедра аналітичної хімії, вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082, Україна,
e-mail: guzenkodom@yandex.ua

ОСОБЛИВОСТІ ДИНАМІКИ СОРБЦІЇ КОМПЛЕКСУ 1,5-ДИФЕНІЛКАРБАЗОНАТУ ХРОМУ(III) КАТІОНІТАМИ КУ-2-8 І КБ-4П-2 З ВОД РІЗНИХ КАТЕГОРІЙ

Резюме

За допомогою динамічних і кінетичних кривих, що враховують зміну кількості вилученого комплексу 1,5-дифенілкарбазонату хрому(III), а також коефіцієнту швидкості процесу сорбції встановлені особливості механізму формування адсорбційних шарів на поверхні іонообмінників КУ-2-8 і КБ-4п-2 у присутності суми неорганічних іонів, характерних для природних і стічних вод.

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

H. M. Guzenko

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

**THE DYNAMICS SORPTION FEATURES OF A COMPLEX
1,5- DIPHENILCARBAZONATE CHROMIUM(III) BY USING
ION-EXCHANGE RESINS CU-2-8 AND CB-4P-2 FROM
DIFFERENT CATEGORIES OF WATER**

Summary

The formation mechanism features of adsorption layers are established on a surface ion-exchange resins CU-2-8 and CB-4p-2 in the presence of the inorganic ions amount, that are typical for natural and sewage water by using the dynamic and kinetic graphs considering change of complex 1,5-diphenylcarbazonate of chromium(III) quantity, and also factor of sorption process speed.

Keywords: chromium (VI), 1,5-diphenylcarbazid, sorption, kinetics.

УДК 541.49 541.64

С. Н. Савин

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

КИНЕТИКА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОЛИГОМЕРНЫХ СИСТЕМ С ПОВЫШЕННОЙ ВЯЗКОСТЬЮ

Разработана методика определения скорости полимеризации на начальных и средних стадиях процесса с использованием специальных dilatометров для систем с повышенной вязкостью. Предложены способы расчёта теплофизических параметров для определения допустимых объёмов исследуемых олигомерных систем.

Ключевые слова: dilatометрия, теплоёмкость, теплопроводность.

Метод dilatометрии [1-2] используется для измерения объёма жидких и твёрдых тел и эффективно применяется для определения скорости изменения объёма мономеров или их растворов в процессе полимеризации для расчёта кинетических констант. Стандартный dilatометр для определения начальных скоростей полимеризации представляет собой колбу объёмом 5-10 мл с длинным и тонким градуированным горлышком, диаметром 2-3 мм. Такой прибор вполне подходит для определения начальных скоростей полимеризации стирола, метилметакрилата и других мономеров, отличающихся низкой вязкостью. При изучении кинетики отверждения олигомерных систем, чтобы заполнить dilatометр, диаметр горлышка должен быть не менее 6-10 мм, что не позволяет точно определить изменение объёма без специальных приспособлений. Одним из способов измерения незначительной усадки системы является использование катетометра – горизонтального микроскопа, позволяющего определять положение мениска с точностью до 0,01-0,001 мм. Кроме незначительного изменения высоты столбика жидкости в dilatометре, существенной проблемой является трудность удаления из системы пузырьков воздуха, неизбежно попадающих при перемешивании и заливке. Вакумирование эффективно для жидкостей с вязкостью не более 50-100 Па·с, например, для диакрилатов, но уже для эпоксидных смол, при комнатной температуре, даже при давлении менее 5 мм.рт.ст., требуется несколько часов для полного удаления пузырьков воздуха, неизбежно появляющихся при перемешивании смолы с отвердителем, что неприемлемо в том случае, если реакция начинается при температуре ниже 25°C.

Другой проблемой при подготовке эксперимента dilatометрии вязких систем является низкая скорость конвекционных потоков, а, следовательно, и распределение тепла внутри системы. При высокой скорости реакции, температура в центре dilatометра может быть существенно выше, по сравнению с заданной. Для оценки соответствия начальных условий изотермическому процессу, необходимо определить ряд физических констант, таких как теплоёмкость и теплопроводность исследуемого вещества, коэффициент конвекции на поверхности dilatометра, мощность тепловыделения при заданной температуре.

Таким образом, для точного измерения усадки при отверждении вязких систем в изотермическом режиме, в данной работе были поставлены следующие задачи:

- разработать конструкцию специального dilatометра для вязких систем;
- предложить способ экспериментального определения теплофизических констант, необходимых для проверки условия изотермичности процесса;
- провести отверждение олигомерной системы с повышенной вязкостью и определить границы применения предложенной методики dilatометрии.

Конструкция dilatометра и вспомогательных устройств

Быстрым и эффективным способом удаления пузырьков воздуха является центрифугирование. В данной работе предложен метод, позволяющий применять центрифугирование при использовании разборных dilatометров (рис. 1.). Разборный dilatометр представляет собой стаканчик, размеры которого соответствуют ячейкам стандартной центрифуги ЦУМ-1 и винт, в центр которого клеена стеклянная трубка. Стаканчик и винт были изготовлены из нержавеющей стали. Перед сборкой на винт наматывали политетрафторэтиленовую плёнку толщиной 0,2 мм для жёсткой фиксации.

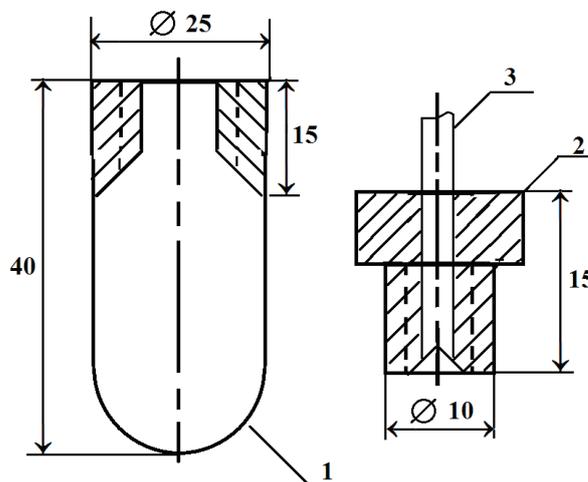


Рис. 1. Схема разборного dilatометра.

1 – стаканчик для центрифугирования, 2 – винт, 3 – стеклянная трубка.

Для калибровки dilatометр заполняли водой, помещали в водяной термостат при 30°C, фиксировали положение мениска, погружали в него 5-10 г медной проволоки, взвешенной с точностью до 0,001 г и определяли соотношение изменения высоты столбика жидкости от объёма с помощью катетометра К-6 с точностью до 0,005 мм. Затем dilatометр разбирали и сушили. Внутренний диаметр стеклянной трубки составлял 2-4 мм. При исследовании глубоких стадий отверждения, после сборки dilatометра, для обеспечения постоянной формы мениска, добавляли 0,3 – 0,5 г вазелинового масла. Глубину отверждения рассчитывали по формуле:

$$S = \frac{\Delta V}{g} \cdot \left(\frac{1}{d_m} - \frac{1}{d_n} \right) \cdot 100\%$$

где: S – глубина отверждения системы;

g – масса смеси (без учёта наполнителя);
 d_m и d_n – плотность смеси и полимера при температуре отверждения;
 ΔV – контракция системы за фиксированное время с момента прогрева в термостате до заданной температуры.

Для определения плотности полимера dilatометр после завершения реакции прогревали 30 мин в воздушном термостате при 150°C, охлаждали и измеряли объём по уровню мениска для заданной температуры.

Процессы отверждения сопровождаются значительным тепловыделением. Для поддержания задаваемого постоянного значения температуры системы dilatометр устанавливается в водяной термостат. В начальной стадии процесса, когда система находится в жидком состоянии, её теплопроводность достаточно высокая, чтобы обеспечить интенсивный отвод тепла от центральной оси к поверхности. В процессе реакции вязкость системы возрастает, а теплопроводность снижается, что приводит к неравномерному распределению температуры в радиальном направлении. При равномерном распределении мощности тепловыделения по объёму, зависимость температуры от радиуса выражается общеизвестной функцией для стационарного режима нагревания однородного цилиндра [3,5].

$$T(r) = \frac{q \cdot (R^2 - r^2)}{4 \cdot \lambda} + \frac{q \cdot R}{2 \cdot \alpha} + T_0, \quad (1)$$

где: q – объемная мощность тепловыделения;

R – радиус цилиндрического столбика смолы;

λ – коэффициент теплопроводности смолы;

α – коэффициент конвекции;

T_0 – температура окружающей среды, заданной для термостата.

Из выражения (1) следует, что максимальный перепад температуры в dilatометре будет $\Delta T = \frac{q \cdot R^2}{4 \cdot \lambda}$.

Для определения теплоёмкости и теплопроводности использовали тонкостенный стальной стакан с крышкой, диаметром 80 мм и высотой 60 мм, установленный на теплоизолирующей подложке (рис. 2.). Температуру определяли с помощью термоэлектрического преобразователя с точностью 0,5°C.

В качестве исследуемой олигомерной системы использовали эпоксидиановую смолу ЭД-20, отверждаемую 16% полиэтиленполиамином (ПЭПА). Для повышения теплопроводности добавляли рубленную алюминиевую проволоку диаметром 4 мм и длиной 5-6 мм.

Результаты эксперимента и их обсуждение

В данной работе с целью упрощения методики экспериментальных измерений предложена специальная математическая модель по обработке результатов эксперимента. Математические модели нестационарных температурных процессов основаны на решении дифференциальных уравнений математической физики. Хотя решение таких уравнений сопряжено с определенными математическими трудностями и требует больших объемов вычислений, но выполненное и реализованное на компьютере, оно позволяет в дальнейшем получать искомые параметры простым заданием экспериментальных данных в компьютерную программу.

При решении уравнений теплопроводности необходимо знать значения плотности, теплопроводности и теплоемкости материалов. Обычно измерение теплоемкостей твердых и жидких тел производится с помощью калориметра,

наполненного жидкостью с известной теплоёмкостью [3 с.78]. Теплоемкость твердого тела вычисляют исходя из уравнения теплового баланса: количество теплоты, отданной телом, равно количеству теплоты, полученной калориметром. При этом определенное затруднение в сохранении допустимой погрешности эксперимента составляет учет потерь тепла калориметра в процессе измерений.

Определение константы интегрирования

Предлагаемый метод позволяет определять теплоемкость с учетом потерь тепла калориметром, что значительно упрощает и сам процесс калориметрии. Метод определения удельной теплоемкости основан на решении задачи остывания в естественных условиях нагретого физического тела как обратной задачи теплопроводности [4]. На первом этапе экспериментальных исследований определяется постоянная времени естественного остывания используемого стакана. Для этого с помощью термопары и секундомера снимается зависимость изменения во времени температуры воды в стакане $T(t)$ при его остывании. Дифференциальное уравнение остывания однородного тела имеет вид:

$$-\alpha \cdot S \cdot T = m \cdot c \cdot \frac{dT}{dt}. \quad (2)$$

Его решением является экспонентциальная зависимость:

$$T(t) = (T_H - T_0) \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) + T_0 \quad (3)$$

где: $\tau = \frac{m \cdot c}{\alpha \cdot S}$ – постоянная времени остывания;
 T_H – начальная температура однородного тела;
 T_0 – температура окружающей среды;
 m – масса материала;
 c – удельная теплоемкость материала;
 α – коэффициент конвекции;
 S – площадь поверхности охлаждения.

По двум точкам экспериментальной зависимости – начальной точке $T_1(0) = T_H$ и текущей $T_i(t_i)$, исходя из выражения (3), находим постоянную времени для каждой экспериментальной точки:

$$\tau_i = \frac{t_i}{\ln \frac{T_H - T_0}{T_i - T_0}} \quad (i = 2, 3, \dots, n).$$

Для однородного тела с большой теплопроводностью, которая обеспечивает однородное распределение температуры по всему объему исследуемого тела, значения постоянной времени для каждой экспериментальной точки τ_i должны быть одинаковыми и равными теоретическому значению для стакана с водой:

$$\tau = \frac{m_w \cdot c_w + m_s \cdot c_s}{\alpha \cdot S}, \text{ где:}$$

m_w – масса воды в стакане;
 c_w – удельная теплоемкость воды;
 m_s – масса стакана;
 c_s – удельная теплоемкость материала стакана.

Незначительные в процентном отношении отклонения значений τ , от постоянного значения обусловлены погрешностями измерений. Если эти отклонения значительны, то эксперимент проведен некорректно. В этом случае необходимо еще раз проанализировать все условия эксперимента, устранить допущенные ошибки и повторить эксперимент. По результатам корректного эксперимента определяется среднее значение постоянной времени $\tau = \frac{1}{n-1} \cdot \sum_{i=2}^n \tau_i$, а также константа интегрирования: $\alpha \cdot S = \frac{m_w \cdot c_w + m_s \cdot c_s}{[3]}$. Константа интегрирования $\alpha \cdot S$ остается постоянной для данной конструкции и должна быть использована в последующих экспериментах при определении удельной теплоемкости олигомеров и полимеров.

Определение теплоемкости

Для экспериментального определения теплоемкости, используя данные зависимости изменения температуры от времени $T_i(t_i)$ по результатам показаний термопары, определяется среднее значение постоянной времени $\tau = \frac{1}{n-1} \cdot \sum_{i=2}^n \tau_i$.

$$\text{Удельная теплоемкость исследуемого образца: } c_{\text{обр}} = \frac{\alpha \cdot S \cdot \tau - m_w \cdot c_w - m_s \cdot c_s}{m_{\text{обр}}}.$$

Следует отметить, что определённая в результате зависимость $T_i(t_i)$ не является точной экспонентой. Она подвержена влиянию низкой теплопроводности материала исследуемого образца. Для снижения этого влияния исследуемый образец необходимо измельчить. Форма и размеры частиц могут быть произвольными. Если отклонения снятой кривой от экспоненты значительные, то влияние теплопроводности материала уменьшено недостаточно. В данной работе отверждённый эпоксид дробили до размера частиц 0,2-5 см³.

Определение коэффициента теплопроводности

Коэффициент теплопроводности был определён путём измерения температуры в центре исследуемого образца при поддержании постоянного значения температуры на его боковой поверхности. Такой режим, позволяющий обеспечить радиальное движение теплового потока от боковой поверхности к центральной была реализована термоизоляцией торцевых поверхностей цилиндрического образца, помещённого в водяной термостат, прогретый до 100°C.

Математически процесс нестационарного нагрева при движении теплового потока только в радиальном направлении в цилиндрических координатах описывается уравнением теплопроводности вида (4) [5, с.188; 6, с.20.]

$$\frac{dT}{dt} = a \cdot \left(\frac{d^2T}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{dT}{dr} \right), \quad (4)$$

где: $a = \frac{\lambda}{c \cdot \rho}$;

r – радиальная координата.

Если температура внутри образца $T = 0$ при $r < R$, где R – радиус образца, то U_0 – температура на поверхности образца при $t = 0$ (в начале процесса нагревания) принимается постоянной.

Уравнение (4) имеет аналитическое решение [5, с.194; 8, с.15.]. Искомая функция представляется как произведение двух функций

$$T(r,t) = U(r) \cdot \exp(-a \cdot k^2 \cdot t) \quad (5)$$

После подстановки выражение (5) в уравнение теплопроводности (4), получим следующее уравнение для функции $U(r)$: $\frac{d^2U}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{dU}{dr} + k^2U = 0$. Данное уравнение есть уравнение Бесселя нулевого порядка [7, 8]. В частном случае ему удовлетворяет функция Бесселя нулевого порядка [5 с. 194; 8, с. 25].

$$J_0(k \cdot r) = 1 - \frac{k^2 \cdot r^2}{2^2} + \frac{k^4 \cdot r^4}{(2 \cdot 4)^2} - \frac{k^6 \cdot r^6}{(2 \cdot 4 \cdot 6)^2} + \frac{k^8 \cdot r^8}{(2 \cdot 4 \cdot 6 \cdot 8)^2} - \frac{k^{10} \cdot r^{10}}{(2 \cdot 4 \cdot 6 \cdot 8 \cdot 10)^2} +$$

$$+ \frac{k^{12} \cdot r^{12}}{(2 \cdot 4 \cdot 6 \cdot 8 \cdot 10 \cdot 12)^2} - \dots = 1 + \sum_{j=1}^{\infty} c_j, \text{ где } c_1 = -\frac{k^2 \cdot r^2}{4}, c_j = -c_{j-1} \frac{k^2 \cdot r^2}{4 \cdot j^2}.$$

Представленный ряд для вычисления функции Бесселя устойчиво сходится при малых значениях аргумента ($r < 12$). При больших значениях аргумента используется асимптотическое приближение Пуассона: [7 с. 217].

$$J_0(k \cdot r) = \sqrt{\frac{2}{k \cdot r \cdot \pi}} \left[P_0(k \cdot r) \cdot \cos(k \cdot r - \frac{\pi}{4}) + Q_0(k \cdot r) \cdot \sin(k \cdot r - \frac{\pi}{4}) \right], \text{ где:}$$

$$P_0(k \cdot r) = 1 - \frac{(1 \cdot 3)^2}{2! \cdot (8 \cdot k \cdot r)^2} + \frac{(1 \cdot 3 \cdot 5 \cdot 7)^2}{4! \cdot (8 \cdot k \cdot r)^4} - \frac{(1 \cdot 3 \cdot 5 \cdot 7 \cdot 9 \cdot 11)^2}{6! \cdot (8 \cdot k \cdot r)^6} + \frac{(1 \cdot 3 \cdot 5 \cdot 7 \cdot 9 \cdot 11 \cdot 13 \cdot 15)^2}{8! \cdot (8 \cdot k \cdot r)^8} - \dots = 1 + \sum_{j=1}^{\infty} p_j,$$

$$\text{где } p_1 = -\frac{9}{64 \cdot k^2 \cdot r^2 \cdot 2}, p_j = -p_{j-1} \frac{9 \cdot j^2 - 1}{64 \cdot k^2 \cdot r^2 \cdot 2 \cdot j \cdot (2 \cdot j - 1)}.$$

$$Q_0(k \cdot r) = \frac{1}{8 \cdot k \cdot r} - \frac{(1 \cdot 3 \cdot 5)^2}{3! \cdot (8 \cdot k \cdot r)^3} + \frac{(1 \cdot 3 \cdot 5 \cdot 7 \cdot 9)^2}{5! \cdot (8 \cdot k \cdot r)^5} - \frac{(1 \cdot 3 \cdot 5 \cdot 7 \cdot 9 \cdot 11 \cdot 13)^2}{7! \cdot (8 \cdot k \cdot r)^7} + \dots =$$

$$= 1 + \sum_{j=1}^{\infty} q_j, \text{ где } q_1 = -\frac{15}{64 \cdot k^2 \cdot r^2 \cdot 2}, q_j = -q_{j-1} \frac{4 \cdot j^2 - 1}{64 \cdot k^2 \cdot r^2 \cdot (2 \cdot j - 2) \cdot (2 \cdot j - 1)}.$$

При заданных краевых и начальных условиях функция $U(r) = f(r)$ может быть представлена в виде разложения в ряд по функциям Бесселя, в так называемый ряд Фурье-Бесселя [5 с. 195]:

$$U(r) = \sum_{i=1}^{\infty} b_i \cdot J_0(k_i \cdot r) \quad (6)$$

Здесь: k_i – корни уравнения $J_0(k \cdot R) = 0$, вычисляются по формуле [8 с.305.]:

$$k_i = \frac{\pi}{R} \left[i - 0,25 + \frac{0,125}{(i-0,25) \cdot \pi^2} - \frac{0,0807291}{(i-0,25)^3 \cdot \pi^4} + \frac{0,2460286}{(i-0,25)^5 \cdot \pi^6} - \dots \right].$$

$$\text{Коэффициенты разложения } b_i = \frac{2}{R^2 \cdot J_1^2(k_i \cdot R)} \int_0^R r \cdot f(r) \cdot J_0(k_i \cdot r) \cdot dr.$$

$$\text{В частном случае при } f(r) = U_0 = \text{const} \quad b_i = \frac{2 \cdot U_0}{R} \cdot \frac{1}{k_i \cdot J_1(k_i \cdot R)}.$$

Функция Бесселя первого порядка вычисляется с помощью ряда [7 с. 27]:

$$J_1(k_i \cdot R) = \frac{k_i \cdot R}{2} - \frac{1}{2!} \left(\frac{k_i \cdot R}{2} \right)^3 + \frac{1}{2! \cdot 3!} \left(\frac{k_i \cdot R}{2} \right)^5 - \frac{1}{3! \cdot 4!} \left(\frac{k_i \cdot R}{2} \right)^7 + \frac{1}{4! \cdot 5!} \left(\frac{k_i \cdot R}{2} \right)^9 - \dots = 1 + \sum_{j=1}^{\infty} d_j,$$

где: $d_1 = \frac{k_i \cdot R}{2}$; $d_j = -d_{j-1} \frac{1}{(j-1) \cdot j} \frac{k_i^2 \cdot R^2}{4}$.

Для больших значений аргумента используется асимптотическое приближение Якоби [7 с. 218.]:

$$J_1(k_i \cdot R) = \sqrt{\frac{2}{k_i \cdot R \cdot \pi}} \left[P_1(k_i \cdot R) \cdot \cos\left(k_i \cdot R - \frac{3 \cdot \pi}{4}\right) + Q_1(k_i \cdot R) \cdot \sin\left(k_i \cdot R - \frac{3 \cdot \pi}{4}\right) \right], \text{ где:}$$

$$P_1(k_i \cdot R) = 1 + \frac{15}{(8 \cdot k_i \cdot R)^2 \cdot 2} - \frac{(4-1) \cdot (4-3^2) \cdot (4-5^2) \cdot (4-7^2)}{(8 \cdot k_i \cdot R)^4 \cdot 4!} +$$

$$+ \frac{(4-1) \cdot (4-3^2) \cdot (4-5^2) \cdot (4-7^2) \cdot (4-9^2) \cdot (4-11^2)}{(8 \cdot k_i \cdot R)^6 \cdot 6!} - \dots =$$

$$= 1 + \sum_{j=1}^{\infty} p_j, \text{ где } p_1 = \frac{15}{(8 \cdot k_i \cdot R)^2 \cdot 2}, \quad p_j = -p_{j-1} \frac{(4-(3 \cdot j-1)^2) \cdot (4-(3 \cdot j+1)^2)}{64 \cdot k_i^2 \cdot R^2 \cdot (4 \cdot j^2 - 2 \cdot j)}.$$

$$Q_1(k_i \cdot R) = \frac{3}{8 \cdot k_i \cdot R} - \frac{(4-1) \cdot (4-3^2) \cdot (4-5^2)}{(8 \cdot k_i \cdot R)^3 \cdot 3!} + \frac{(4-1) \cdot (4-3^2) \cdot (4-5^2) \cdot (4-7^2) \cdot (4-9^2)}{(8 \cdot k_i \cdot R)^5 \cdot 5!} - \dots =$$

$$= 1 + \sum_{j=1}^{\infty} q_j, \text{ где } q_1 = \frac{3}{8 \cdot k_i \cdot R}, \quad q_j = -q_{j-1} \frac{4-(4 \cdot j-1)^2}{64 \cdot k_i^2 \cdot R^2 \cdot (2 \cdot j-2) \cdot (2 \cdot j-1)}$$

Окончательное выражение для функции T(r,t) с учетом (5):

$$T(r, t) = \sum_{i=1}^{\infty} b_i \cdot J_0(k_i \cdot r) \cdot \exp(-a \cdot k_i^2 \cdot t). \tag{7}$$

Выражение (7) является представлением прямоугольного температурного импульса амплитудой U₀ и радиуса R в виде разложения по функциям Бесселя нулевого порядка в цилиндрических координатах. Таким образом, решение задачи Дирихле для цилиндра при поддержании на его поверхности с координатой R заданной температуры U₀, примет вид:

$$T(r,t) = U_0 - \sum_{i=1}^{\infty} b_i \cdot J_0(k_i \cdot r) \cdot \exp(-a \cdot k_i^2 \cdot t)$$

где: $b_i = \frac{2 \cdot U_0}{R} \cdot \frac{1}{k_i \cdot J_1(k_i \cdot R)}$ (8)

Полученное решение прямой задачи теплопроводности и входящие в него ряды Бесселя легко реализуются в виде компьютерной программы. При задании в качестве исходных данных экспериментальных значений, измеренных с помощью

термопары, решается обратная задача теплопроводности. В процессе решения обратной задачи, расчетные значения изменения температуры в центре образца сопоставляются с экспериментальными данными. При этом определяется значение теплопроводности, обеспечивающее наилучшее совпадение этих кривых.

При определении константы интегрирования начальная температура воды в стакане составляла: $T_H = 95$ °С, температура окружающей среды: $T_0 = 26$ °С, масса воды: $m_w = 0,348$ кг. Удельная теплоемкость воды $c_w = 4185$ Дж·кг⁻¹·°С⁻¹ была принята для 26 °С. Измерения температуры в процессе остывания были проведены с временным интервалом $\Delta t = 30$ с цифровым термодатчиком с точностью до 0,5 °С. По результатам 100 точек измерений кривой остывания были определены: среднее значение постоянной времени: $\tau = 5245$ с и константа интегрирования: $\alpha \cdot S = 0,28$ Вт·°С⁻¹. Масса отверждённого эпоксидного полимера, заполнившего стакан: $m_c = 0,210$ кг. Масса долитой воды: $m_w = 0,160$ кг. По результатам измерений 100 точек кривой остывания были определены следующие величины: среднее значение постоянной времени: $\tau = 4262$ с и теплоемкость полимера: $c_w = 2436$ Дж·кг⁻¹·°С⁻¹.

Следует отметить, что при определении предложенным способом теплоемкости алюминия было получено значение $c_s = 866$ Дж·кг⁻¹·°С⁻¹, отклонение которого от табличного (862 Дж·кг⁻¹·°С⁻¹) не превышает 0,5 %.

Для определения теплопроводности отверждённой эпоксидной смолы использовали цилиндрический образец диаметром 65 мм и высотой 60 мм. В центр образца через осевое отверстие был установлен термодатчик. Начальная температура образца $T_H = 25$ °С, окружающей среды 100°С.

После определения экспериментальных данных были решены прямые задачи теплопроводности при различных значениях коэффициента теплопроводности. Результаты расчетов были сопоставлены с экспериментальными данными. Наилучшее совпадение расчетной и экспериментальной кривых соответствует значению коэффициента теплопроводности $l = 0,345$ Вт·м⁻¹·°С⁻¹.

При $l > 0,345$ Вт·м⁻¹·°С⁻¹ расчетная кривая отклоняется от экспериментальной в положительную, а при $l < 0,345$ Вт·м⁻¹·°С⁻¹ – в отрицательную сторону (рис. 2).

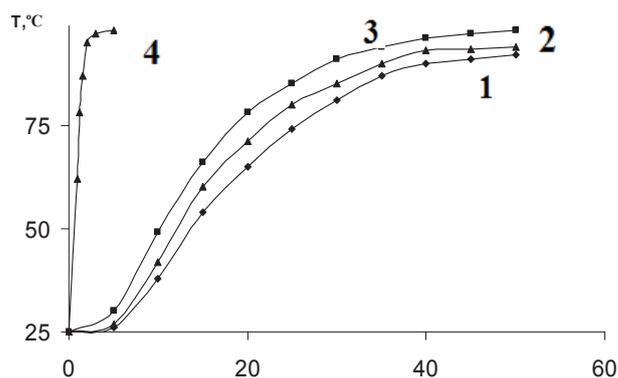


Рис. 2. Влияние величины коэффициента теплопроводности на отклонения расчетных значений температуры от экспериментальных в центре эпоксидного цилиндра диаметром 65 мм.

Теплопроводность: 1 – $l = 0,3$ Вт·м⁻¹·°С⁻¹;
2 – $l = 0,345$ Вт·м⁻¹·°С⁻¹; 3 – $l = 0,4$ Вт·м⁻¹·°С⁻¹; 4 – $l = 8,0$ Вт·м⁻¹·°С⁻¹;

Как видно из рис. 2, предложенный метод позволяет определять достаточно узкую полосу колебаний искомой величины коэффициента теплопроводности при решении обратной задачи теплопроводности. Пошаговым уменьшением величины l от $0,4 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{°C}^{-1}$ и увеличением ее от $0,3 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{°C}^{-1}$ было определено значение $l = 0,345 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{°C}^{-1}$.

Расхождение расчётных значений с экспериментальными в интервале от 25 до 80°C при $l = 0,345 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{°C}^{-1}$ не превысило 1°C (рис. 3).

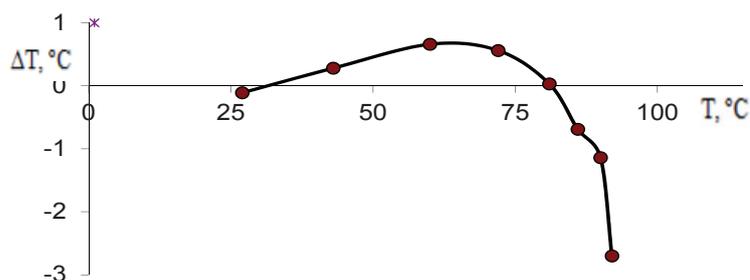


Рис. 3. Отклонение расчётных значений температуры от экспериментальных при прогреве эпоксидного полимера. Диаметр цилиндра 65 мм, высота 80 мм, температура окружающей среды 100°C .

Практическое применение предложенного метода определения теплопроводности ограничивается материалами, коэффициент теплопроводности которых не превышает $l = 8,0 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{°C}^{-1}$ (рис. 2). Для материалов с большей теплопроводностью проявляется влияние теплового сопротивления поверхностного слоя в процессе конвективного теплообмена между окружающей средой и поверхностью нагреваемого цилиндрического образца с одной стороны и высокой скорости изменения температуры, что не позволяет без специальных приборов определить зависимость температуры от времени в центре образца, с другой стороны.

С помощью предложенной методики был определён коэффициент теплопроводности $l = 7,5 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{°C}^{-1}$, для наполненного рубленной алюминиевой проволокой эпоксидного образца с объёмным содержанием металла 50%, соответствующего максимальной степени наполнения для частиц металла выбранной формы.

Экспериментально были определены начальные скорости реакции отверждения ЭД-20 16% ПЭПА (рис. 4). Для оценки перепада температуры в dilatометре при заданном тепловыделении и содержании металлического наполнителя использовали уравнение (1). Подставляя в (1) полученные экспериментальные данные, получаем, что для dilatометра диаметром 25 мм (учитывая, что при отверждении 1 кг исследуемой системы выделяется 350 кДж, согласно литературным данным [9], скорость отверждения составляет 215 %/ч (рис. 4), при 50°C) без наполнителя температура в центре должна превысить температуру на поверхности на 3°C , а при содержании алюминиевой проволоки 80% масс (50% об.) – на $0,1^\circ\text{C}$.

На рис. 4 наблюдается постоянная скорость отверждения до степени превращения 70-75%, что подтверждает удовлетворительность условий обеспечения теплоотвода в проведенном эксперименте. Но уже для 80°C (учитывая, что согласно правилу Вант-Гоффа, скорость реакции повысится примерно в 7-8 раз по сравнению с 50°C) ожидается превышение температуры более чем на $0,5^\circ\text{C}$, что требует дополнительных мер для обеспечения теплоотвода.

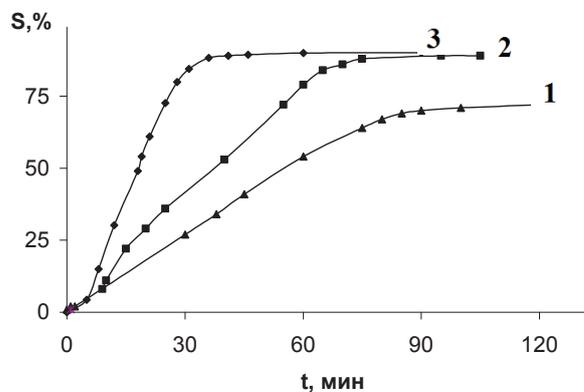


Рис 4. Скорость отверждения системы ЭД-20 + 16% ПЭПА;
1 – 30°C; 2 – 40°C; 3 – 50°C.

Таким образом, предложенная методика имеет свои ограничения в применении, которые могут быть разрешены дополнительными конструктивными решениями, например, снижением внутреннего диаметра или установкой металлического сердечника для dilatометра.

Выводы.

1. Предложенная методика dilatометрии позволяет с высокой точностью определять изменение объёма для систем с повышенной вязкостью.
2. Экспериментальное определение теплофизических констант полимера по предложенным методикам позволяет произвести оценку разницы температур в центре и на границе dilatометра в процессе реакции отверждения.
3. Для эпоксидных смол, отверждаемых полиэтиленполиамином в изотермическом режиме, сохраняется постоянная скорость процесса до глубины 70-75% превращения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Новикова С.И. Тепловое расширение твёрдых тел. – М.: Наука, 1974. – 293 с.
2. Походун А.И., Шарков А.В. Экспериментальные методы исследований. Измерение теплофизических величин. – СПб., ГУ ИТМО, 2006. – 87 с.
3. Телеснин З.В. Молекулярная физика: Учебное пособие. М.: Изд-во Линь, 2009. – 368 с.
4. Бек Дж., Блакуэлл Б., Сент-Клэр Ч. Некорректные обратные задачи теплопроводности. Пер. с англ. Артюхина Е.А., Павловца И.И. – М.: Мир, 1989. – 310 с.
5. Карслоу Г., Егер Д. Теплопроводность твердых тел. Пер. со 2-го англ. изд. под ред. Померанцева А.А. – М.: Высшая школа, 1964. – 488 с.
6. Лыков А.В. Теория теплопроводности. – М.: Высшая школа. – 1967. – 600 с.
7. Ватсон Г.Н. Теория Бесселевых функций. Часть первая. Пер. со 2-го англ. изд. Бермана В. С. М.: Иностранная литература, 1949. – 799 с.
8. Грей Э., Мэтьюз Г.Б. Функции Бесселя и их приложения к физике и механике. Пер. со 2-го англ. изд. Когана С.Я. – М.: Иностранная литература, 1953. – 371 с.
9. Зайцев Ю.С., Кочергин Ю.С., Пактер М.К., Кучер Р.В. Эпоксидные олигомеры и клеевые композиции. – К.: Наукова думка, 1990. – 200 с.

Стаття надійшла до редакції 05.02.12

С. М. Савін

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

**КІНЕТИКА ПОЛІМЕРИЗАЦІЇ ОЛІГОМЕРНИХ СИСТЕМ
З ПІДВИЩЕНОЮ В'ЯЗКІСТЮ**

Анотація

Розроблена методика визначення швидкості полімеризації на початкових і середніх стадіях процесу з використанням спеціальних ділатометрів для систем з підвищеною в'язкістю. Запропоновано засоби розрахунку теплофізичних параметрів для визначення задовільних об'ємів досліджуваних олігомерних систем.

Ключові слова: ділатометрія, теплоємність, теплопровідність.

S. N. Savin

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

**KINETICS OF POLYMERIZATION OF OLIGOMEROUS SYSTEMS
WITH ENHANCEABLE VISCIDITY**

Summary

The method of determination of speed of polymerization on initial and middle stages of process with the use of special one dilatometers for systems with high viscosity is developed. The methods of calculation thermophysical parameters for determinations possible volumes probed oligomeroous systems was offered.

Keywords: dilatometry, heat capacity, heat conductivity.

ІНФОРМАЦІЯ ДЛЯ АВТОРІВ

1. ПРОФІЛЬ ЖУРНАЛУ

1.1. «Вісник Одеського національного університету. Хімія» здійснює такі типи публікацій:

- 1) наукові статті,
- 2) короткі повідомлення,
- 3) матеріали конференцій,
- 4) бібліографія,
- 5) рецензії,
- 6) матеріали з історії науки.

1.2. У певному конкретному випуску один автор має право надрукувати тільки одну самостійну статтю.

1.3. Мови видання – українська, російська, англійська.

1.4. До редакції «Вісника ...» подається:

1. Текст статті з анотацією – 2 примірники (рисунок та підписи до них, таблиці розмішувати 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 (кегель 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 – ОBOB'ЯЗКОВІ СКЛАДОВІ

Оригінальна стаття має включати:

2.1. Вступ.

2.2. Матеріали і методи дослідження.

2.3. Результати дослідження.

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

2.5. Висновки (у разі необхідності).

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

2.7. Ключові слова (до п'яти).

2.8. Колонтитул.

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

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

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

1. УДК – зліва.

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

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

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

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

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

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

8. Далі йде текст статті і список літератури,

9. Резюме 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; графи, 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 підписунок 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. I. – 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-сульфоокислотой 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 platinumized 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 нафталинсульфоокислот // 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 національного університета
•

**ВІСНИК
ОДЕСЬКОГО
НАЦІОНАЛЬНОГО
УНІВЕРСИТЕТУ**

Серія Хімія

Науковий журнал

Виходить 4 рази на рік

Том 18 Випуск 1(45)

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 № 9 від 14 березня 2013 р.

Адреса редколегії
Одеський національний університет імені І. І. Мечникова,
Редакційна колегія "Вісника ОНУ. Хімія"
2, Дворянська, Одеса, 65082, Україна
Тел: (+38-048) 723-82-64
E-mail: heraldchem@onu.edu.ua
Сайт: <http://www.lib.onu.edu.ua/ua/izdanONU/ua/elres/vischem>

Верстка *В.Г. Вітвицька*

Здано в роботу 11.04.2013 р. Підписано до друку 28.05.2013 р. Формат 70×108/16.
Папір офсетний. Гарнітура Newton. Друк цифровий. Ум. друк. арк. 6,1.
Тираж 100 прим. Зам. № 777

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