

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

Черкаський національний університет

імені Богдана Хмельницького

ВІСНИК ЧЕРКАСЬКОГО УНІВЕРСИТЕТУ

Серія

ХІМІЧНІ НАУКИ

Науковий журнал

Виходить 40 разів на рік

Заснований у березні 1997 року

№ 14 (307). 2014

Черкаси - 2014

Засновник, редакція, видавець і виготовлювач –
Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького
Свідоцтво про державну реєстрацію КВ № 16161-4633ПР від 11.12.2009

Матеріали «Вісника» присвячені дослідженню фізико-хімічних властивостей вперше синтезованих органічних, неорганічних та нанорозмірних сполук, механізмів їх синтезу, будови та коливальних спектрів кортикостероїдних гормонів, розробці методик аналізу продуктів харчування та об'єктів навколишнього середовища, дослідженню електрохімічних процесів на твердих електродах.

Постановою президії ВАК України від 1 липня 2010 р. № 1–05/5 (Бюлетень ВАК України, 2010. – №7) журнал включено до переліку наукових фахових видань зі спеціальності «Хімічні науки».

Випуск №14 (307) наукового журналу Вісник Черкаського університету, серія «Хімічні науки» рекомендовано до друку Вченою радою Черкаського національного університету імені Богдана Хмельницького (протокол № 6 від 27. 03. 2014 р.)

Журнал реферується Українським реферативним журналом «Джерело» (засновники: Інститут проблем реєстрації інформації НАН України та Національна бібліотека України імені В. І. Вернадського) та Реферативним журналом Всеросійського інституту наукової і технічної інформації РАН (ВІНІТІ РАН).

Головна редакційна колегія:

д.пед.н., проф., член-кор. НАПН України *А.І. Кузьмінський* (головний редактор); д.б.н., проф., член-кор. НАПН України *Ф.Ф. Боєчко* (заступник головного редактора); д.пед.н., проф. *Н.А. Тарасенкова* (заступник головного редактора); к.ф.-м.н., доц. *Г.В. Луценко* (відповідальний секретар); д.пед.н., проф. *О.А. Біда*; д.т.н., доц. *Б.П. Головня*; д.ф.-м.н., проф. *А.М. Гусак*; д.і.н., доц. *О.О. Драч*; д.філол.н., проф. *С.А. Жаботинська*; д.е.н., проф. *І.І. Кукурудза*; д.б.н., проф. *В.С. Лизогуб*; д.філос.н., проф. *О.В. Марченко*; д.х.н., проф. *Б.П. Мінаєв*; д.і.н., проф. *А.Г. Морозов*; к.і.н., проф. *О.Г. Перехрест*; д.філол.н., проф. *В.Т. Поліщук*; д.філол.н., проф. *О.О. Селіванова*; д.ф.-м.н., проф. *В.М. Соловйов*; д.і.н., проф. *А.Ю. Чабан*; к.пед.н., проф. *С.П. Архипова*; к.пед.н., проф. *О.П. Савченко*.

Редакційна колегія серії „Хімічні науки”:

д.х.н., проф. *Б.П. Мінаєв* (відповідальний редактор); к.х.н. *В.А. Литвин* (відповідальний секретар); д.х.н., проф. *О.І. Аксіментьєва*; д.б.н., член-кор. АПН України *Ф.Ф. Боєчко*, д.ф.-м.н., проф. *А.М. Гусак*; д.ф.-м.н., проф. *Б.М. Джагаров* (Білорусь); д.х.н., доц. *І.І. Захаров*; д.х.н., проф. *Г.І. Кобзєв* (Росія); член-кор. НАН України, д.х.н., проф. *С.Я. Кучмій*; доктор, проф. *М. Ліндгрен* (Норвегія); д.х.н., проф. *М.Д. Обушак*; доктор, проф. *Ханс Огрен* (Швеція); к.х.н., доц. *В.І. Бойко*, к.х.н. *О.С. Погребняк*.

За зміст публікації відповідальність несуть автори.

Адреса редакції та редакційної колегії:

18000, Черкаси, бульвар Шевченка, 81
Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького,
кафедра якості, стандартизації та органічної хімії. Тел. 37-65-76

© Черкаський національний
університет, 2014

УДК 543.422.3:546.157:547-304.2

О. С. Погребняк

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЕРИДАТОВ N,N- ДИЭТИЛАНИЛИНОМ

Предложена методика спектрофотометрического определения периодатов, которая базируется на окислении N,N-диэтиланилина периодатом в присутствии избытка бромид-ионов в среде серной кислоты и фотометрировании продукта реакции при 226 нм. Установлены оптимальные концентрации реагентов и влияние разнообразных условий на чувствительность определения. Предел обнаружения периодата (по 3s-критерию) равен 0.44 мг/дм³. Линейность градуировочного графика сохраняется в диапазоне 0.5–20 мг/дм³, $s_r \leq 0.07$, $n = 7$. Метрологические характеристики методики были проверены на стандартных растворах. Относительная погрешность определения периодата не превышала 0.06. Исследовано влияние посторонних ионов при определении $1.0 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ периодата. Мешающее влияние катионов устраняли ионообменным методом, при этом время анализа увеличивается на 7–8 мин, а коэффициент селективности возрастает в ≥ 1000 раз. Методика проста в исполнении и пригодна для определения периодатов в различных объектах.

Ключевые слова: периодат, бромид, N,N-диэтиланилин, окисление ароматических аминов, УФ-спектрофотометрия.

Введение

Иод относится к группе незаменимых элементов, содержащихся в живых организмах, и входит в состав биологически активных соединений. Он относится к числу элементов, отличающихся разнообразием степеней окисления и химических форм, существующих в водных растворах. Определение содержания конкретной химической формы иода, особенно при низких концентрациях, может представлять интерес для анализа разнообразных объектов. Особенно актуальной эта задача становится в условиях масштабного иодирования продуктов питания различными иодсодержащими реагентами [1].

Для контроля содержания периодатов применяют стандартную иодометрическую методику [2]. При относительной простоте и доступности эта методика недостаточно точная, чувствительная и малоизбирательная. Поэтому для определения содержания периодатов предложен ряд альтернативных методик [3–8].

В потенциометрических методиках [2] в качестве титрантов используют растворы Fe(II) и As(III). Диапазон определяемых концентраций составляет 1–2000 мг/дм³. Авторами [3] проведены определения периодата методом потенциостатической кулонометрии на платиновом электроде в диапазоне 2–10 мг/дм³. Существенными недостатками этих методик является их невысокая избирательность и большое время элементоопределения.

Для спектрофотометрического (СФ) определения оксоанионов иода используется реакция с иодид-ионами с образованием иод-иодидного комплекса [4, 5]. В этих работах используют измерение собственного поглощения иод-иодидного комплекса в воде [4] и в мицелярном экстракте [5] при pH 6. Светопоглощение I_3^- измеряют при 352 и 358 нм, диапазон определяемых концентраций составляет 0.05–8.0 и 0.002–1.0 мг/дм³ соответственно.

Предложены ряд СФ методик определения периодатов, основанные на окислении таких реагентов как пирогалоловый красный [6], метиленовый зеленый [7] и

ферроин [8], в среде сильных минеральных кислот. При этом окисление сопровождается разрушением красителей, а методики базируются на измерении уменьшения светопоглощения реакционной смеси. Диапазон определяемых концентраций составляет 0.15–18, 0.18–6.0 и 0.40–5.0 мг/дм³ соответственно.

Несмотря на разнообразие всем вышеуказанным СФ методикам присущи те или иные недостатки: недостаточная избирательность, невысокая точность, трудоемкость, в ряде случаев продолжительность и необходимость привлечения высококвалифицированного персонала. Итак, проблема разработки простой, избирательной, экспрессной и одновременно чувствительной методики определения периодатов в различных объектах остается актуальной.

Целью данной работы является выяснение оптимальных условий окисления N,N-диэтиланилина (ДЭА) периодат-ионами и создание СФ методики их определения.

Реагенты, аппаратура и методики исследования

Реагенты. Использовали свежеперегнанный при 217 °С N,N-диэтиланилин марки "ч". Все остальные реактивы имели квалификацию "х.ч.", растворы готовили на бидистиллированной воде. Для приготовления смешанного реактива (СР) готовили 0.1 М раствор ДЭА разбавлением 1.60 см³ препарата ($\rho = 0.933$ г/см³, $t_{\text{кип}} = 217$ °С) до 100.0 см³ 5.0 М раствором H₂SO₄, предварительно добавив раствор калий бромид с таким расчетом, чтобы $c(\text{KBr})$ была 0.02 М (2.0 см³ 1 М раствора). Исходный раствор калий периодата (2.00 г/дм³ в пересчете на IO_4^-) готовили в мерной колбе объемом 100.0 см³ растворением 0.2409 г препарата в бидистиллированной воде. Рабочий раствор калий периодата ($C(\text{IO}_4^-) = 20.00$ мг/дм³) готовили 100-кратным разбавлением бидистиллированной водой исходного раствора KIO_4 непосредственно перед проведением эксперимента.

Аппаратура. Спектры поглощения и оптическую плотность регистрировали на спектрофотометре Helios γ v7.03 (Thermo Spectronic, Великобритания) при толщине поглощающего слоя 1.0 см. Взвешивание веществ осуществляли на аналитических весах ВЛР-200 (Госметр, Россия). Реакционные смеси перемешивали и нагревали с применением магнитной мешалки ММ-5 (Мукачевский завод комплексных лабораторий, Украина). Время измеряли секундомером СОП пр-2а-3-000 (Златоусовская часовой завод, Россия).

Методики эксперимента. Для установки оптимального времени прохождения реакции окисления ДЭА смешивали 2.0 см³ 0.1 М раствора ДЭА в 5.0 М H₂SO₄, в который добавлен KBr к концентрации 0.02 М с 0.4; 0.6; 0.8; 1.0 и 1.2 см³ рабочего раствора KIO_4 . При необходимости добавляли бидистиллированную воду, исходя из общего объема 4.0 см³, после чего измеряли светопоглощение растворов при 226 нм в течение 10 мин против раствора сравнения – разбавленный бидистиллированной водой СР в соотношении 1:1.

С целью установления оптимальной кислотности раствора смешивали 2.0 см³ 0.1 М раствора ДЭА в H₂SO₄ определенной концентрации и содержанием KBr 0.02 М с 2.0 см³ рабочего раствора KIO_4 . Смесь выдерживали в течение 10 мин и регистрировали оптическую плотность растворов при 226 нм против раствора сравнения, содержащего 0.05 М водный раствор ДЭА, 0.01 М относительно KBr и относительно H₂SO₄ (концентрация кислоты равна половине ее содержания в соответствующем СР). Влияние ДЭА и Br^- на ход реакции исследовали подобным образом, изменяя концентрации этих реагентов при условии постоянства других условий.

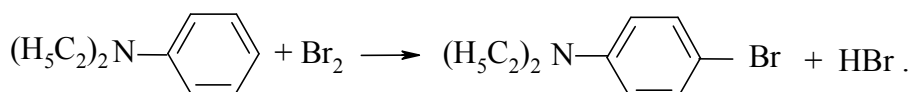
Для построения градуировочного графика (ГГ) в ряде стаканчиков емкостью 10 см³ смешивали 0.05; 0.10; 0.20; 0.40; 0.60; 0.80; 1.20; 1.40; 1.60 и 2.00 см³ раствора периодата (содержание IO_4^- 40.0 мг/дм³) с бидистиллированной водой до общего

объема 2.00 см³. Затем добавляли 2.00 см³ раствора СР, смеси выдерживали 10–12 мин и снимали спектры поглощения растворов в диапазоне 220–230 нм. Как раствор сравнения использовали 0.05 М водный раствор ДЭА, 0.01 М относительно КВг и 2.5 М относительно Н₂SO₄.

Для исследования влияния мешающих ионов к 0–1.0 см³ растворов солей добавляли 1.0 см³ раствора КIO₄ из того расчета, чтобы содержание периодата в растворе составляло 1.0·10⁻⁴ М и, в случае необходимости, добавляли бидистиллированную воду до общего объема 2.0 см³. К раствору добавляли 2.0 см³ СР, смесь выдерживали в течение 10–12 мин, после чего регистрировали оптическую плотность раствора при 226 нм против раствора сравнения – разведенного бидистиллированной водой СР в соотношении 1:1. Коэффициент селективности (K_C) рассчитывали по формуле: $K_C = c(X)/c(IO_4^-)$, где c(X) – молярная концентрация мешающего иона в растворе, при которой погрешность ≤ 5%; c(IO₄⁻) – молярная концентрация периодат-ионов в растворе.

Результаты и их обсуждение

Ранее нами установлено [9, 10], что при взаимодействии ДЭА с броматом и иодатом в кислой среде в присутствии бромид-ионов образуется *n*-бром-N,N-диэтиланилин:



Продукт реакции характеризуется наличием четко выраженного максимума в спектре при 226–227 нм с полушириной полосы поглощения ≈ 4 нм (рис. 1), что и было использовано для СФ определения броматов и иодатов,

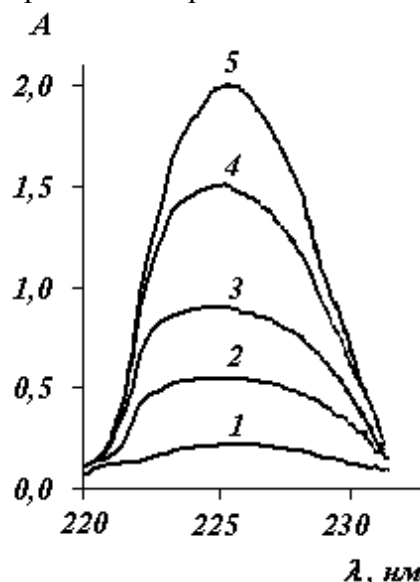
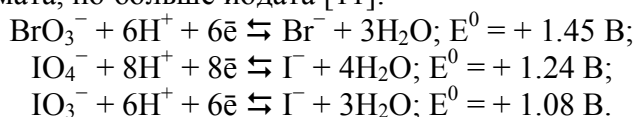


Рис. 1. Спектры поглощения продуктов окисления 0.05 М раствора ДЭА периодат–бромидной смесью. $c(H_2SO_4) = 2.5$ М; $c(KBr) = 0.01$ М. Концентрации IO_4^- , мг/дм³: 3.0 (1); 6.0 (2); 9.0 (3); 15.0 (4) и 20.0 (5)

Стандартный окислительно-восстановительный потенциал периодата в кислой среде ниже, чем бромата, но больше иодата [11]:



Таким образом, можно ожидать, что указанная индикаторная реакция будет перспективной и для определения периодатов. Мы предполагаем, что окисление ДЭА периодатом, в присутствии бромидов, будет проходить по аналогичному механизму, но, возможно, при несколько иных условиях, чем окисление броматом и иодатом.

Периодаты в кислой среде способны окислять бромиды, с образованием 3,5-ти кратного количества брома:



Эта особенность использована в качестве амплификационного эффекта с целью повышения чувствительности индикаторной реакции.

Исследованы зависимости светопоглощения раствора ДЭА от времени его окисления периодат-бромидной смесью, концентрации серной кислоты, ДЭА и бромидов. Результаты таких исследований показали, что оптимальными условиями этой реакции являются следующие концентрации, моль/дм³: H₂SO₄ – 2.5; ДЭА – 0.05; KBr – 0.01; оптическую плотность измеряли при 226 нм через 10–12 мин после начала реакции.

При оптимальных условиях реакции поглощение реакционной смеси растет пропорционально увеличению концентрации периодат-ионов, что было использовано для их количественного определения методом ГГ. С целью выбора оптимальной длины волны были построены ГГ в диапазоне 225–227 нм с шагом 0.5 нм и рассчитаны коэффициенты детерминации. Наибольший коэффициент детерминации ($R^2 = 0.9986$; $n = 10$) достигается детектированием аналитического сигнала при 226 нм. В этом случае уравнение ГГ имеет вид:

$$A_{226} = (0.001 \pm 0.014) + (0.096 \pm 0.001) \cdot C(\text{IO}_4^-), \text{ мг/дм}^3.$$

Предел обнаружения периодат-ионов, рассчитанный по 3s-критерию, составляет 0.44 мг/дм³. Линейность ГГ сохраняется в интервале 0.5–20 мг/дм³.

Для проверки правильности и сходимости результатов были проанализированы стандартные растворы с различным содержанием IO_4^- . Исходный раствор готовили по точной навеске KIO_4 , стандартные растворы – методом разбавления исходного раствора реактива. Анализ растворов на содержание периодатов проводили следующим образом. В стаканчик емкостью 10 см³ добавляли по 2.00 см³ раствора, который анализировали и СР. Смеси выдерживали 10–12 мин и измеряли оптическую плотность при 226 нм. В качестве раствора сравнения использовали смесь СР с бидистиллированной водой в соотношении 1:1.

Результаты таких исследований приведены в табл. 1. Видно, что методика характеризуется удовлетворительной правильностью и сходимостью. Относительная погрешность определения ≥ 4.0 мг/дм³ периодатов не превышает 0.06.

Таблица 1

Результаты определения периодатов в стандартных растворах методом "введено–найдено"
($P = 0.95$; $n = 7$)

Содержание IO_4^- , мг/дм ³		s_r
Введено	Найдено $x \pm \Delta x$	
4.0	4.1 ± 0.2	0.06
9.0	9.0 ± 0.2	0.02
18.0	18.2 ± 0.6	0.03

Также нами было исследовано влияние мешающих ионов на определение периодатов. Результаты таких исследований приведены в табл. 2.

Таблиця 2

Результаты исследования влияния посторонних ионов при определении
 $1,0 \cdot 10^{-4}$ М периодата

Ион	K_C
NH_4^+ ; Mg^{2+} ; Al^{3+} ; Zn^{2+} ; SO_4^{2-} ; ClO_4^- ; H_2PO_4^-	$\geq 5 \cdot 10^3$
Cl^-	$2.5 \cdot 10^3$
Cu^{2+} ; Pb^{2+} ; Fe^{3+}	5; 2.5; 1 ($\geq 5 \cdot 10^3$)*
Ca^{2+}	50
Br^-	25
ClO_3^-	12.5
I^-	1
BrO_3^-	0.05
IO_3^-	0.01

Примечание: * – после отделения на ионообменнике

Видно, что из оксогалогенат-ионов в наибольшей степени мешают определению иодат- и бромат-ионы. Влияние Fe^{3+} , Cu^{2+} и Pb^{2+} -ионов является существенным, поэтому мешающее действие этих катионов устраняли ионообменным методом. Для этого 20.0 см^3 анализируемого раствора, с pH 5–6 пропускали через ионообменную колонку ($h = 40 \text{ см}$, $S = 0.5 \text{ см}^2$), заполненную катионитом КУ-2-8 (ГОСТ 20298-75) в H^+ -форме со скоростью 3–4 $\text{см}^3/\text{мин}$. При этом время элементоопределения увеличивается на 7–8 мин, а коэффициент селективности по этим ионам возрастает в ≥ 1000 раз.

Выводы

Предложенная методика уступает по чувствительности лучшим СФ аналогам, но при сопоставимой точности и избирательности характеризуется простотой в исполнении, экобезопасностью, экспрессностью (время одного элементоопределения не превышает 15 мин) и доступностью реагентов. Вместе с тем по чувствительности она превышает стандартную йодометрическую методику. Апробация методики на стандартных растворах показала целесообразность ее использования для анализа объектов, содержащих периодаты. Схожесть оптимальных условий определения иодата [10] и периодата дает предпосылку считать возможным суммарное определение этих форм иода в различных образцах.

Автор выражает искреннюю благодарность профессору Запорожець О. А. за критические замечания и ценные рекомендации при оформлении статьи.

Список использованной литературы

1. Дрозд А. В. Спектрофотометрическое определение иодата и периодата при совместном присутствии / А. В. Дрозд, Т. С. Тишакowa // Вісн. Харк. Унів. Серія Хім. Науки. – 2010. – Т. 18(41), № 895. – С. 101–106.
2. Уильямс У. Дж. Определение анионов / У. Дж. Уильямс; пер. с англ. С. У. Крейнгольда, Л. А. Деминой, В. Н. Антонова. – М.: Химия, 1982. – С. 412.
3. Дрозд А. В. Определение йодат и перйодат-ионов методом потенциостатической кулонометрии на платиновом электроде / А. В. Дрозд, Т. С. Тишакowa // Вісн. Харк. Унів. Серія Хім. Науки. – 2008. – Т. 16(39), № 820. – С. 98–102.
4. Afkani A. Spectrophotometric determination of periodate, iodate and bromated mixtures, based on their reaction with iodide / A. Afkani, T. Madrakian, A. R. Zarei // Anal. Sci. – 2001. – Vol. 17. – P. 1199–1202.
5. Zarei A. R. Sequential spectrophotometric determination of trace amounts of periodate and iodate in water samples after micelle-mediated extraction / A. R. Zarei // Журн. аналит. химии. – 2009. – Т. 64 – № 9. – С. 920–925.

6. Ensafi A. A Flow-injection spectrophotometric determination of periodate and iodate by their reaction with pyrogallol red in acidic media / A. A Ensafi, M. A. Chamjangali // Spectrochim. Acta A. – 2002. – Vol. 58. – № 13. – P. 2835–2839.
7. Bagherian G. Selective spectrophotometric determination of periodate based on its reaction with methylene green and its application to indirect determination of ethylene glycol and glycerol / G. Bagherian, M. A. Chamjangali, N. Goudarzi, N. Namazi // Spectrochim. Acta A. – 2010. – Vol. 76. – № 1. – P. 29–32.
8. Afkhami A. Kinetic determination of periodate based on its reaction with ferroin and its application to the indirect determination of ethylene glycol and glycerol / A. Afkhami, F. Mosaed // Microchem. J. – 2001. – Vol. 68. – № 1. – P. 35–40.
9. Запорожець О. А. Спектрофотометричне визначення броматів(V) N,N-діетиланіліном / О. А. Запорожець, О. С. Погребняк, М. М. Візір // Методы и объекты химического анализа. – 2009. – Т. 4, № 1. – С. 48–55.
10. Запорожець О. А. Спектрофотометричне визначення йодатів у кухонній солі N,N-діетиланіліном / О. А. Запорожець, О. С. Погребняк, М. М. Візір // Вопросы химии и хим. технологи. – 2009. – № 6. – С. 77–83.
11. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии / Ю. Ю. Лурье. – М.: Химия. – 1971. – С. 273, 278.

Поступила в редакцію 12.12.2013

Принято к публикации 20.01.2013

Анотація. Погребняк О. С. Спектрофотометричне визначення періодатів N,N-діетиланіліном. Запропоновано методику спектрофотометричного визначення періодатів, яка базується на окисненні N,N-діетиланіліну періодатом у присутності надлишку бромід-іонів у середовищі сульфатної кислоти та фотометруванні продукту реакції при 226 нм. Встановлені оптимальні концентрації реагентів і вплив різноманіття умов на чутливість визначення. Межа виявлення періодату (за 3 σ -критерієм) дорівнює 0.44 мг/дм³. Лінійність градувального графіку зберігається у діапазоні 0.5–20 мг/дм³, $s_r \leq 0.06$, $n = 7$. Метрологічні характеристики методики було перевірено на стандартних розчинах. Відносна похибка визначення періодату не перевищувала 0.06. Досліджено вплив сторонніх іонів при визначенні $1.0 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ періодатів. Заважаючий вплив катіонів усували іонообмінним методом, при цьому час аналізу збільшується на 7–8 хв, а коефіцієнт селективності зростає в ≥ 1000 разів. Методика проста у виконанні і придатна для визначення періодатів у різноманітних об'єктах.

Ключові слова: періодат, бромід, N,N-діетиланілін, окиснення ароматичних амінів, УФ-спектрофотометрія.

Summary. Pogrebnyak O. S. The spectrophotometric determination of periodate with N,N-diethylaniline. New spectrophotometric method of periodate determination was proposed. The method is based on the measurement of absorbance at 226 nm of product of reaction between periodate and N,N-diethylaniline in the presence of bromide in the sulfuric acid media. The reagents and manifold variables which influence the sensitivity have been investigated and the optimum conditions are established. The detection limit (blank + 3 σ) for periodate is 0.44 mg·L⁻¹ where σ is the standard deviation of blank estimation. The linearity range of the calibration graph was over 0.5–20 mg·L⁻¹ of periodate ($s_r \leq 0.06$, $n = 7$). Metrological characteristics of the procedure were checked on the standard samples. The relative error does not exceed 0.06 for periodate determination. The effect of foreign ions in the determination of $1.0 \cdot 10^{-4}$ mol·L⁻¹ periodate. Is established the interfering effect of the cations was eliminated by the ion exchange method. It causes an increase in the duration time by 7–8 min, while the selectivity coefficient for these cations is ≥ 1000 fold increased. Proposed method is simple in implementations and proposed for a determination of the periodine in the various objects.

Keywords: periodate, bromide, N,N-diethylaniline, oxidation of aromatic amines, UV-spectrophotometry.

УДК 543.426

В. І. Бардак, Т. Є. Кеда, Р. П. Линник, О. А. Запорожець

ФЛУОРЕСЦЕНЦІЯ 1-(4-АДАМАНТИЛ-2-ТІАЗОЛІЛАЗО)-2-НАФТОЛУ ТА ЙОГО КОМПЛЕКСІВ З Cu(II), Zn(II) І Ni(II) У РОЗЧИНІ ТА НА ПОВЕРХНІ СИЛІКАГЕЛЮ

Досліджено спектрально-флуоресцентні властивості 1-(4-адамантил-2-тіазолілазо)-2-нафтолу у розчині та іммобілізованого на поверхні кремнезему. Показано, що інтенсивність флуоресценції ацетонітрильних розчинів реагенту лінійно зростає зі збільшенням його концентрації до $2 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Положення максимуму смуги у спектрі флуоресценції залежить від форми існування реагенту у розчині: максимум у спектрі аніонної форми зміщено батохромно ($\Delta\lambda = 100$ нм) відносно максимумів протонованої та молекулярної форм реагенту ($\lambda = 350$ нм). Флуоресцентні властивості після іммобілізації на поверхні вискодисперсного силікагелю зберігаються. Вивчено вплив Cu(II), Zn(II) та Ni(II) на інтенсивність флуоресценції у гомогенній і гетерогенній системах. Показано, що флуоресцентно активними є комплексні сполуки Zn(II) та Ni(II) найпростішого складу. Іони Cu(II) лінійно гасять флуоресценцію реагенту як у розчині, так і на поверхні силікагелю. З використанням методу флуоресценції вивчено комплексоутворення іонів металів з реагентом у розчині та розраховано константи стійкості комплексів найпростішого складу. Показано перспективність застосування досліджуваного реагенту для флуоресцентного та сорбційно-флуоресцентного визначення іонів Cu(II), Zn(II) та Ni(II).

Ключові слова: 1-(4-адамантил-2-тіазолілазо)-2-нафтол, сорбція, силікагель, флуоресценція, комплексоутворення.

Вступ

Висока чутливість у поєднанні з експресністю та простотою аналізу, відносно невисокою вартістю обладнання, його обслуговування, а також витратних матеріалів, обумовлюють широке використання люмінесцентної спектроскопії для хімічних, біохімічних і медичних досліджень, клінічної діагностики, аналізу об'єктів довкілля. Люмінесцентні реагенти (зонди) і сенсори є не лише потужним засобом для виявлення і визначення аналітів у різноманітних середовищах, а й унікальними інструментами для дослідження хімічних й біохімічних процесів [0]. Пошук нових люмінофорів і дослідження їхніх спектральних і хіміко-аналітичних властивостей з метою розробки нових методик аналізу різноманітних об'єктів є актуальним завданням.

1-(4-адамантил-2-тіазолілазо)-2-нафтол (HR) відомий як гетарилазореагент для спектрофотометричного [2], сорбційно-спектроскопічного та візуального тест-визначення (BT) іонів металів, зокрема Cu(II), Zn(II) та Ni(II) [2–5], а також тест-визначення ЕДТА [6]. Зазвичай такі поліконденсовані гетероциклічні органічні сполуки із системою спряжених зв'язків є ефективними флуоресцентними індикаторами, оскільки їхня структура сприяє високому квантовому виходу флуоресценції [7, 8]. Втім даних щодо флуоресцентних властивостей HR і його комплексів з іонами металів у літературі не знайдено.

Метою даної роботи було вивчення флуоресцентних властивостей HR та його комплексних сполук з рядом металів як у розчині, так і на поверхні силікагелю.

Матеріали та методи дослідження

HR синтезували і очищали за методикою [9]. Вихідні 0.27 ммоль/л гексановий та 0.10 ммоль/л ацетонітрильний розчини готували розчиненням точних наважок реагенту. Органічні розчинники (гексан і ацетонітрил) кваліфікації х.ч., а також силікагель SG-60 ("Merck", Німеччина; $S_{\text{пит}} = 490 \text{ м}^2/\text{г}$, $d_{\text{пор}} = 6.0 \text{ нм}$, $\text{pH}_{\text{сусп.}} = 7.5$) використовували без додаткового очищення. Розчини Zn(II), Cu(II), Ni(II) з концентрацією 1.0 мг/мл готували розчиненням наважок відповідних солей кваліфікації х.ч. у 0.1 моль/л H_2SO_4 з наступною стандартизацією відомими методами [10]. Сорбент, модифікований HR (HR-СГ), одержували відповідно до рекомендацій [3]; ємність HR-СГ (a_{HR}) за реагентом становила 0.8 мкмоль/г.

У роботі використовували методи молекулярної емісійної та абсорбційної спектроскопії, адсорбції і потенціометрії. Для реєстрації спектрів флуоресценції розчинів та сорбентів використовували люмінесцентний спектрометр Perkin Elmer LS 55 з ксеноновою лампою. Залишкову концентрацію іонів Cu(II), Zn(II) та Ni(II) у розчині визначали із застосуванням атомно-абсорбційного спектрометра "Сатурн" (Севеодонецьк, Україна) зі стандартним пальником та пропан-бутановим полум'ям, стандартні лампи з порожнистим катодом для нікелю ($\lambda = 232.0 \text{ нм}$), цинку ($\lambda = 213.9 \text{ нм}$) та купруму ($\lambda = 324.7 \text{ нм}$).

Сорбцію іонів металів модифікованим кремнеземом здійснювали за статичних умов. Для цього розчини солей металів об'ємом 10.0 мл перемішували за допомогою магнітної мішалки впродовж 5–15 хв з $0.100 \pm 0.001 \text{ г}$ HR-СГ ($a_{\text{HR}} = 0.8 \text{ мкмоль/г}$). Суспензію центрифугували, декантували розчин і реєстрували спектри флуоресценції повітряносухих сорбентів.

Результати та їхнє обговорення

З рис. 1 видно, HR у розчині проявляє задовільні люмінесцентні властивості. В спектрах флуоресценції його ацетонітрильних розчинів спостерігається смуга з максимумом при 350 нм (рис. 1), інтенсивність якої лінійно зростає зі збільшенням концентрації реагенту до 20 мкмоль/л.

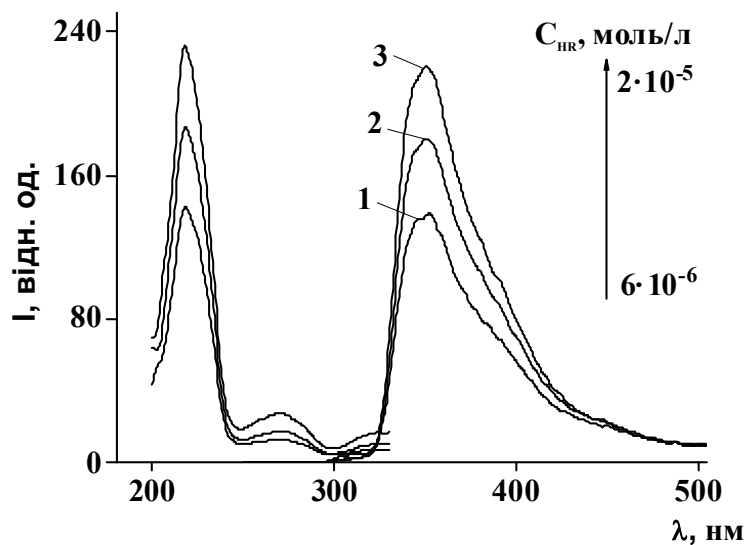


Рис. 1. Спектри збудження та флуоресценції ацетонітрильних розчинів HR з концентрацією, мкмоль/л: 6.0 (1), 10.0 (2), 20.0 (3). $\lambda_{\text{збудж}}/\lambda_{\text{випр}} = 221/350 \text{ нм}$

Відомо [9], що у розчині HR може знаходитись у протонованій (H_2R^+), молекулярній (HR) або дисоційованій (R^-) формах. З рис. 2 видно, що спектри флуоресценції протонованої і молекулярних форм практично не відрізняються, максимум у спектрах знаходиться при 350 нм. Дисоціація реагенту супроводжується значним батохромним зсувом ($\Delta\lambda = 100$ нм) у спектрі флуоресценції. Максимум у спектрі флуоресценції аніонної форми спостерігається при 450 нм.

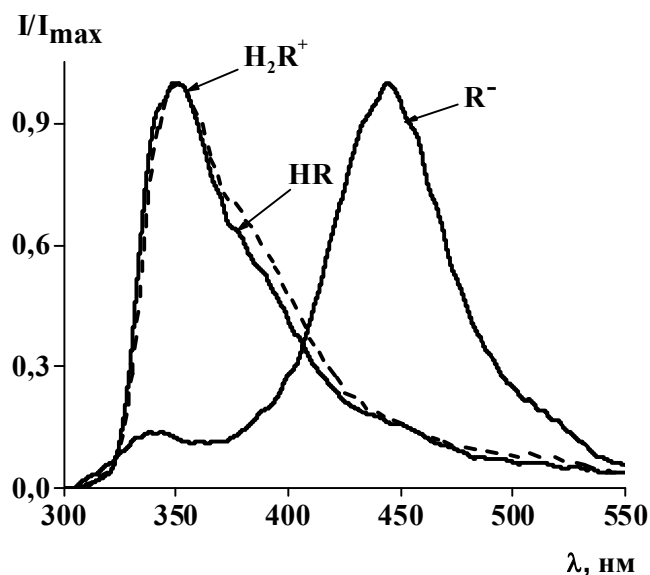


Рис. 2. Нормовані спектри флуоресценції протонованої (H_2R^+), молекулярної (HR) та дисоційованої (R^-) форм реагенту в розчині. $\lambda_{\text{збудж}} = 221$ нм

Після іммобілізації на силікагелі HR зберігає флуоресцентні властивості. У спектрі флуоресценції іммобілізованого з гексанового розчину реагенту спостерігається уширена смуга з максимумом при 350 нм, що може свідчити про те, що за таких умов на поверхні реагент існує у молекулярній формі.

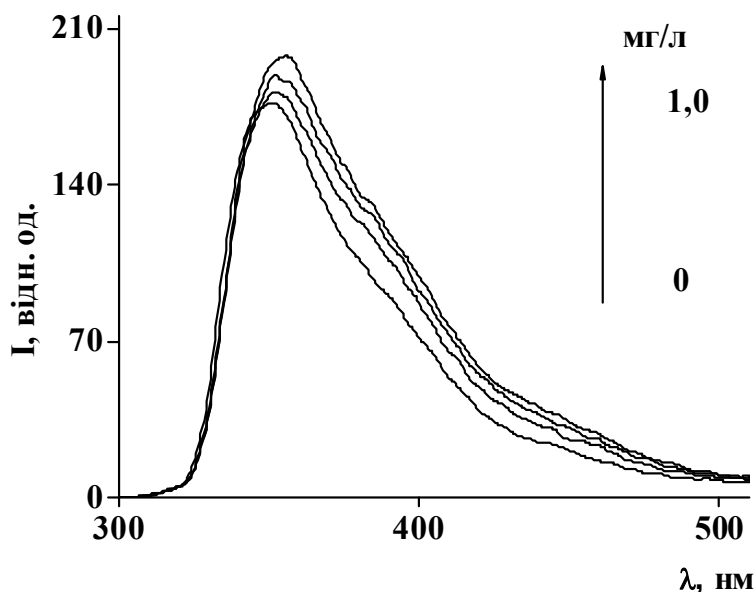


Рис. 3. Спектри флуоресценції 20 мкмоль/л ацетонітрильного розчину HR за відсутності та у присутності розчинів Ni(II) різної концентрації. $\lambda_{\text{збудж}}/\lambda_{\text{випр}} = 221/350$ нм

Відомо [2, 11, 12], що у слабкокислому середовищі HR утворює інтенсивно забарвлені комплексні сполуки з іонами Cu(II), Zn(II) і Ni(II). З метою з'ясування впливу цих іонів металів на флуоресцентні властивості реагенту було досліджено флуоресценцію реагенту у їх присутності у розчині та на поверхні модифікованого сорбенту за оптимальних умов комплексоутворення. Для цього до ацетонітрильного розчину HR або до водної суспензії об'ємом 10.0 мл модифікованого сорбенту додавали водні розчини Cu(II) з pH 3.5, Zn(II) і Ni(II) при pH розчину 5.0 і 5.5 відповідно. Встановлено, що взаємодія іонів Zn(II) і Ni(II) з HR у гомогенній і гетерогенній системах супроводжується зростанням інтенсивності флуоресценції (рис. 3). Іони Cu(II) гасять флуоресценцію реагенту як у розчині, так і на поверхні сорбенту.

З рис. 4 видно, що інтенсивність світіння зменшується лінійно зі збільшенням концентрації Cu(II) у розчині.

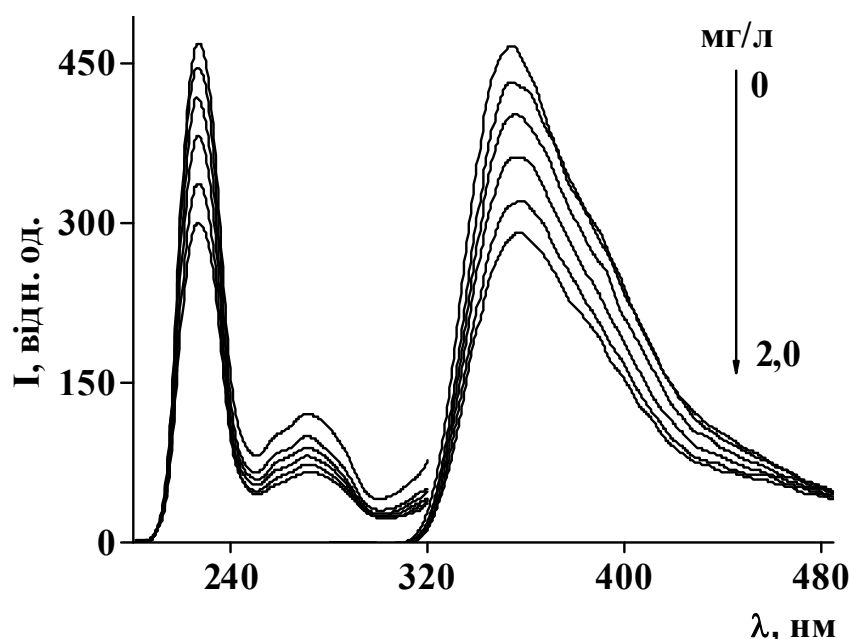


Рис. 4. Спектри збудження та флуоресценції 10 мкмоль/л ацетонітрильного розчину HR за відсутності та у присутності розчинів Cu(II) різної концентрації. $\lambda_{\text{збудж}}/\lambda_{\text{випр}} = 224/353$ нм

На основі отриманих результатів побудовано градувальні графіки (ГГ) для флуоресцентного та сорбційно-флуоресцентного визначення Zn(II), Ni(II) і Cu(II), рівняння яких наведено у табл. 1.

Відомо [11, 12], що у розчині Cu(II), Zn(II) та Ni(II) взаємодіють з HR з утворенням комплексних сполук різної стехіометрії – MR_2 і MR^+ . Однак дані щодо констант утворення цих сполук в літературі відсутні.

Флуоресцентним методом досліджено комплексоутворення іонів Cu(II), Zn(II) та Ni(II) з HR у розчині. Обробка одержаних даних за обмеженологарифмічним методом Бента і Френча вказує на те, що флуоресцентно активними є комплекси Zn(II) та Ni(II) найпростішого складу. Розраховано константи стійкості комплексів HR з Cu(II), Zn(II) та Ni(II). Одержані дані добре узгоджуються з даними літератури для найближчого аналогу 1-(4-адамантил-2-тіазолілазо)-2-нафтолу – 1-(2-тіазолілазо)-2-нафтолу (ТАН) (табл. 2).

Таблиця 1

Параметри градувальних графіків для флуоресцентного (Фл) і сорбційно-флуоресцентного (СФл) визначення Zn(II), Ni(II) і Cu(II)

Іон	Метод	Рівняння ГГ $Y = (a \pm \Delta a) + (b \pm \Delta b) \cdot C$, мг/л	МВ, мг/л
Zn(II)	Фл	$I_{350} = (201 \pm 2) + (22 \pm 2) \cdot C_{Zn}$	0.27
	СФл	$I_{572} = (151 \pm 5) + (80 \pm 9) \cdot C_{Zn}$	0.19
Ni(II)	Фл	$I_{350} = (162 \pm 3) + (30 \pm 5) \cdot C_{Ni}$	0.30
	СФл	$I_{462} = (217 \pm 4) + (456 \pm 14) \cdot C_{Ni}$	0.026
Cu(II)	Фл	$I_{353} = (481 \pm 3) - (55 \pm 5) \cdot C_{Cu}$	0.16
	СФл	$I_{333} = (270 \pm 2) - (250 \pm 9) \cdot C_{Cu}$	0.024

Таблиця 2

Константи утворення комплексів найпростішого складу HR та ТАН з іонами металів

Іон	HR	ТАН [1313]
	$\lg \beta_1 \pm \Delta \lg \beta_1$	$\lg \beta_1$
Cu(II)	8.1 ± 0.1	10.90
Zn(II)	7.6 ± 0.2	9.90
Ni(II)	7.3 ± 0.1	8.50

Отже, 1-(4-адамантил-2-тіазолілазо)-2-нафтол та його комплексні сполуки з Zn(II) та Ni(II) характеризуються інтенсивною флуоресценцією як у розчині, так і на поверхні високодисперсного силікагелю на відміну від комплексу Cu(II). За стійкістю комплексні сполуки найпростішого складу 1-(4-адамантил-2-тіазолілазо)-2-нафтолу з іонами металів можна розташувати в ряд: $CuR^+ > ZnR^+ > NiR^+$.

Висновки

Результати дослідження взаємодії HR та HR-СГ з іонами металів свідчать про перспективність використання реагенту для флуоресцентного і сорбційно-флуоресцентного визначення іонів Cu(II), Zn(II) та Ni(II) у розчині. Застосування іммобілізованого реагенту дає можливість на порядок зменшити межу виявлення нікелю(II) і купруму(II).

Список використаної літератури

1. Романовская Г. И. Развитие методов люминесцентного анализа в России за двадцать лет / Г. И. Романовская // Журн. аналит. химии. – 2011. – Т. 66, № 11. – С. 1157–1163.
2. Linnik R. P. Solid-phase reagent for molecular spectroscopic determination of heavy metal speciation in natural water / R. P. Linnik, O. A. Zaporozhets // Anal. Bioanal. Chem. – 2003. – Vol. 375. – P. 1083–1088.
3. Запорожец О. А. Иммобилизованный на кремнеземе АТАН в анализе сосуществующих форм меди в природных водах / О. А. Запорожец, Р. П. Линник, О. Б. Воловенко // Методы и объекты химического анализа. – 2007. – Т. 2, № 1. – С. 40–50.

4. Запорожець О. А. Імобілізований 1-(4-адамантил-2-тіазоліл-азо)-2-нафтол – твердофазний реагент на цинк(II) / О. А. Запорожець, Т. Є. Кеда, Л. В. Коваленко та ін. // Доповіді НАН України. – 2013 – №9. – С. 142–146.
5. Спосіб тест-визначення нікелю(II). МПК G 01 N 21/29. О. А. Запорожець, Т. Є. Кеда, О. П. Яковчук. – Патент України на винахід № 102959. МПК G 01 N 21/29. – №а2012 09454; заявлено 02.08.2012; зареєстровано 27.08.2013; надруковано 27.08.2013, Бюл. №16.
6. Кеда Т. Є. Визначення етилендіамінтетраацетату візуальним тест-методом / Т. Є. Кеда // Вісн. Київ. нац. унів. імені Т. Шевченка. Сер. Хімія. – 2013. – № 1 (49). – С. 33–35.
7. Лакович Дж. Основы флуоресцентной спектроскопии. Пер. с англ. – М.: Мир, 1986. – 496 с.
8. Красовицкий Б. М. Органические люминофоры / Б. М. Красовицкий, Б. М. Болотин. – 2-е изд. перераб. – М.: Химия, 1984. – 336 с.
9. Пилипенко А. Т. Изучение кислотно-основных свойств 4-адамантил-2-(2'-оксинафтилазо-1')-тиазола и взаимодействие реактива с катионами металлов / А. Т. Пилипенко, Е. А. Пархоменко, С. Д. Исаев // Укр. хим. журн. – 1976. – Т. 42, № 7. – С. 741–744.
10. Коростелев П. П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ / П. П. Коростелев – М.: Изд-во АН СССР, 1962. – 311 с.
11. Пилипенко А. Т. Комплексообразование металлов подгруппы цинка с 4-метил-2-(2'-оксинафтилазо-1')-тиазолом и 4-адамантил-2-(2'-оксинафтилазо-1')-тиазолом / А. Т. Пилипенко, Е. А. Каретникова // Журн. аналит. химии. – 1977. – Т. 32, № 6. – С. 1116–1120.
12. Пилипенко А. Т. Исследование комплексообразования меди с 4-метил-2-(2'-оксинафтилазо-1')-тиазолом и 4-адамантил-2-(2'-оксинафтилазо-1')-тиазолом / А. Т. Пилипенко, Е. А. Каретникова, В. В. Трачевский // Журн. аналит. химии. – 1983. – Т. 38, № 10. – С. 1787–1792.
13. Бишоп Э. Индикаторы: в 2-х т. – Т. 1. – М.: Мир, 1976. – 496 с.

Одержано редакцією 10.12.13

Прийнято до публікації 23.12.13

Аннотация. Бардак В. И., Кеда Т. Е., Линник Р. П., Запорожец О. А. **Флуоресценция 1-(4-адамантил-2-тиазолилазо)-2-нафтола и его комплексов с Cu(II), Zn(II) и Ni(II) в растворе и на поверхности силикагеля.** *Исследованы спектрально-флуоресцентные свойства 1-(4-адамантил-2-тиазолилазо)-2-нафтола в растворе и иммобилизованного на поверхности кремнезема. Показано, что интенсивность флуоресценции ацетонитрильных растворов реагента линейно растет с увеличением его концентрации до $2 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Положение максимума в спектре флуоресценции зависит от формы реагента в растворе: максимум анионной формы смещен bathochromно ($\Delta\lambda = 100$ нм) относительно максимумов протонированной и молекулярной форм реагента ($\lambda = 350$ нм). Флуоресцентные свойства после иммобилизации на поверхности высокодисперсного силикагеля сохраняются. Изучено влияние ионов Cu(II), Zn(II) и Ni(II) на интенсивность флуоресценции в гомогенной и гетерогенной системах. Показано, что флуоресцентно активными являются низкокоординированные комплексы Zn(II) и Ni(II). Ионы Cu(II) линейно тушат флуоресценцию реагента как в растворе, так и на поверхности силикагеля. С использованием метода флуоресценции изучено комплексообразование ионов металлов с реагентом в растворе и рассчитаны константы устойчивости низкокоординированных комплексов. Показана перспективность применения изучаемого реагента для флуоресцентного и сорбционно-флуоресцентного определения ионов Cu(II), Zn(II) и Ni(II).*
Ключевые слова: 1-(4-адамантил-2-тиазолилазо)-2-нафтол, сорбция, силикагель, флуоресценция, комплексообразование.

Summary. Bardak V. I., Keda T. Ie., Linnik R. P., Zaporozhets O. A. **Fluorescence of 1-(4-adamantyl-2-thiazolylazo)-2-naphthol and its complexes with Cu(II), Zn(II) and Ni(II) in solution and on silica surface.** *The fluorescence spectral properties of 1-(4-adamantyl-2-thiazolylazo)-2-naphthol in solution and immobilized on silica surface were studied. The fluorescence intensity of the reagent solutions in acetonitrile increases linearly*

with its concentration up to $2 \cdot 10^{-5}$ mol/L. The peak position in the fluorescence spectrum depends upon the reagent form in solution. The peaks of the emission spectrum of protonated and molecular forms are observed at 350 nm. The emission spectrum of the anionic form shifts to longer wavelengths ($\Delta\lambda = 100$ nm) and the peak is observed at 450 nm. The emission spectra reveal that 1-(4-adamantyl-2-thiazolylazo)-2-naphthol is luminescent in both the acetonitrile solutions and on the silica surface. The influence of Cu(II), Zn(II) and Ni(II) on fluorescence of 1-(4-adamantyl-2-thiazolylazo)-2-naphthol in solution and immobilized on silica surface have been studied at the optimal conditions of the interaction. The fluorescence intensity of the fluorophore increases in the presence of Zn(II) and Ni(II). The fluorophore is quenched by the Cu(II). These facts have been used to the obtaining of the calibration curves for the Cu(II), Zn(II) and Ni(II) ions determination by fluorescent and sorption-fluorescent methods. The sensitivity of the methods of Cu(II) and Ni(II) sorption-fluorescent determination is 10-fold higher than that of the fluorescent method. The limits of detection of the sorption-fluorescent method are 0,19 mg/L Zn(II), 0,026 mg/L Ni(II) and 0,024 mg/L Cu(II). The complexation of Cu(II), Zn(II) and Ni(II) with 1-(4-adamantyl-2-thiazolylazo)-2-naphthol using fluorescent method has been investigated. The stability constant of the complexes of the most simple stoichiometry were calculated. The experimental data are in a good agreement with the published stability constants for the analogue of 1-(4-adamantyl-2-thiazolylazo)-2-naphthol-1-(2-thiazolylazo)-2-naphthol. The stabilities of the complexes are in the order: $\text{CuR}^+ > \text{ZnR}^+ > \text{NiR}^+$. The obtained results show that 1-(4-adamantyl-2-thiazolylazo)-2-naphthol can be successfully applied as fluorescence reagent for the Cu(II), Zn(II) and Ni(II) ions determination.

Keywords: 1-(4-adamantyl-2-thiazolylazo)-2-naphthol, sorption, silica, fluorescence, complexation.

УДК 544.654.076.324.4

О. П. Шевченко, О. В. Білий, О. І. Аксіментьєва, О. А. Лут

ВИДІЛЕННЯ ВОДНЮ НА НАНОСТРУКТУРОВАНІЙ ПОВЕРХНІ НІКЕЛЮ З ДОДАТКОВО ОСАДЖЕНИМ БІСМУТОМ З КИСЛИХ РОЗЧИНІВ

Методом вольтамперометрії з лінійною розгорткою потенціалу досліджено процес виділення водню на наноструктурованій поверхні нікелю з додатково осадженим Бісмутом в кислому середовищі. Інтенсивність виділення водню на таких електродах в порівнянні з гладкою поверхнею Бісмуту зростає у 5,7 разів. В якості робочих розчинів використали сульфатну кислоту із значенням рН 1-3. На основі аналізу отриманих потенціодинамічних кривих показано, що при значенні рН = 1 водень починає виділятися при потенціалі робочого електроду -0,1 В по відношенню до аргентум-хлоридного електроду (виключно за рахунок розряду іонів гідроксонію). При досягненні потенціалу робочого електроду -0,47 В розряд здійснюється як за рахунок іонів гідроксонію, так і молекул води. Зміна швидкості накладання потенціалу практично не впливає на інтенсивність виділення водню.

Досліджено вплив на перенапругу виділення водню іонів лужних металів Li^+ , Na^+ , Cs^+ . Введення в досліджуваний розчин натрій хлориду призводить до підвищення перенапруги виділення водню за обома механізмами. Проте така закономірність спостерігається лише для досить кислих розчинів із значенням рН рівним 1-2. Іони літію знижують перенапругу виділення водню, а іони цезію навпаки – підвищують її.

Це пояснюється тим, що іони літію, маючи незначний радіус, піддаються сильнішій сольватації, а це веде до зменшення ступеня сольватації іонів гідроксонію, що в цілому призводить до полегшення доставки іонів гідроксонію до поверхні електроду, що і буде вирішальним фактором, який знижує перенапругу виділення водню. Іони цезію, маючи значно більший радіус, чинять протилежний вплив на перенапругу виділення водню.

Ключові слова: іон гідроксонію, процес сольватації, перенапруга виділення водню, подвійний електричний шар, кластер-глобула-поверхня, наноструктурована поверхня.

Вступ

Дефіцит викопного органічного палива у співставленні з глобальними екологічними проблемами обумовлює значну зацікавленість до використання водню в якості універсального енергоносія для стаціонарних та мобільних енергоустановок. Водень володіє рядом унікальних властивостей, які визначають його широке використання в різних галузях промисловості [1-2]. Основним джерелом водню на Землі є вода та органічні сполуки, включаючи нафту та газ.

Водень отримують різними методами, зокрема, електролізом відповідних водних розчинів. Проте, за дорогої електроенергії частка даного методу у світовому виробництві водню складає лише близько 5 %. Найбільшими перевагами електрохімічного методу є: екологічна чистота, простота експлуатації установок, високий ступінь чистоти отриманого водню, наявність цінного побічного продукту – кисню [3-4].

Зниження собівартості отриманого водню залежить від величини перенапруги електрохімічного процесу. Величина перенапруги виділення водню на катоді і кисню на аноді залежать від багатьох чинників [5]. Отримання матеріалів з наперед заданими властивостями є одним з найважливіших завдань сучасної науки. В цьому аспекті одним з найважливіших завдань для електрохімічної науки є створення оптимального електродного матеріалу для кожного електрохімічного процесу. Найбільшу потребу у нових електродах мають енергоємні електрохімічні виробництва, оскільки зниження перенапруги зменшує затрати електроенергії і вартість продукту. Основну групу відомих електродних матеріалів складають, перш за все, метали, сплави, інтерметалічні сполуки. До числа систем з різко вираженими ефектами прискорення, наприклад, до електроокиснення органічних сполук відносяться сплави платина-олово, платина-реній, платина-молібден, палладій-рутений. Більшість відомих електродних матеріалів виготовляються із застосуванням „шляхетних” металів, що значно збільшує їх вартість і зумовлює зростання собівартості кінцевого продукту.

Альтернативним шляхом підвищення активності і селективності електродних матеріалів є надання їхній поверхні нових енергетичних і каталітичних властивостей за рахунок створення наноструктурованих гострійних або кластерних систем з використанням менш вартісних і більш доступних матеріалів. Порівняно з макросистемами, нанорозмірні системи мають високорозвинену міжфазну поверхню, надлишкову енергію поверхневих атомів, що приводить до пониження значень енергії активації різних хімічних реакцій. Крім того, для нанорозмірних систем відношення їх площі до маси є набагато більшим у порівнянні з мікросистемами. В результаті, для забезпечення потрібних кількісних показників необхідна менша площа наноструктурованого електроду.

Перспективними матеріалами для створення наноструктурованих електродних матеріалів є електроди типу кластер-глобула-поверхня. Наноструктуровані металеві електроди типу кластер-глобула-поверхня були виготовлені методом іонно-плазмового напилення нікелевої пластинки [6]. Проведення досліджень електрохімічних процесів

за участю таких наноструктурованих поверхонь, зокрема, наноструктурованих електродів на основі нікелю, дозволяє цілеспрямовано підходити до пошуку нових ефективних електродних матеріалів, які забезпечать менш затратне отримання електролітичного водню та високоселективний електросинтез органічних речовин.

Метою роботи є дослідження впливу іонів лужних металів Li^+ , Na^+ , Cs^+ на перенапругу виділення водню на нікелевих наноструктурованих електродах з додатково осадженим Бісмутом в кислих розчинах сульфатної кислоти в межах рН від 1 до 3.

Методика дослідження

Для отримання потенціодинамічних кривих використали потенціостат ПИ-50-1.1, з програматором ПР-8. Потенціал катоду змінювався за лінійним законом, діапазон розгортки потенціалу складав $0 \div -1.2$ В, швидкість накладання потенціалу була в межах $1 \cdot 10^{-2} - 1 \cdot 10^{-1}$ В/с. Силу струму і потенціал електрода реєстрували за допомогою комп'ютера, для чого була спеціально розроблена комп'ютерна програма Science Plotter. Як робочий електрод використовували нікелеву пластинку з наноструктурованою поверхнею, на вершини кластерів якої був додатково осаджений Бісмут. Електроди типу кластер-глобула-поверхня одержано в інституті фізичної хімії Академії Наук України. Видима поверхня робочого електроду складала $0.2373 \cdot 10^{-4}$ м². Як допоміжний електрод використовувалась платинована платинова пластинка з видимою поверхнею $7 \cdot 10^{-4}$ м². Електродом порівняння слугував насичений аргентум-хлоридний електрод. Катод в яєйці розташовувався горизонтально, анод – вертикально. Експериментальні дослідження проводились без примусового перемішування розчину при температурі 293 ± 3 К. Розчини готували на двічі перегнаній дистильованій воді. Усі дослідження проводили в інертному аргоновому середовищі, розчинений кисень з розчину видаляли, пропускаючи високочистий аргон впродовж 15 хвилин. При проведенні досліджень на наноструктурованій поверхні нікелю потенціодинамічні криві отримували в межах значень рН від 1 до 3.

Результати і обговорення

Відомо, що електродні процеси відбуваються в межах тонкого поверхневого шару на межі електрод-іонна система, де виникає подвійний електричний шар. Тому механізм електродних процесів не може бути вияснений без знання структури цього шару. Теорія подвійного електричного шару добре описує його природу і будову для ідеально гладкого, наприклад, ртутного електроду [5]. Проте, така будова для твердих електродів, внаслідок неоднорідності поверхні, буде значно складнішою, так як величина хімічного потенціалу на вершинах виступів, ребрах, тощо буде набагато більшою від його значення у впадинах, на рівній поверхні і навіть на бокових стінках виступів. Зрозуміло, що електрохімічний процес, в першу чергу, протікатиме на самих активніших центрах поверхні металу. Проведені попередні дослідження дали змогу зробити висновок, що процес розкладу води та іонів гідроксонію з утворенням газоподібної водневої фази проходить практично лише на вершинах кластерних елементів гострійної структури. Наноструктуровані металеві електроди на основі нікелю є перспективними матеріалами для отримання водню лише в лужних розчинах [8]. В кислих розчинах ефективним матеріалом можуть бути електроди типу кластер-глобула-поверхня, де на вершинах напилений метал, який стійкий до водних розчинів сульфатної кислоти. В даній роботі в якості робочих електродів використали наноструктуровані електроди, на вершинах яких осаджений Бісмут. Інтенсивність виділення водню на таких електродах в порівнянні з гладкою поверхнею Бісмуту зростає в 5.7 раз.

Нерівномірний розподіл потенціалу по поверхні масивів може приводити, на нашу думку, до того, що процес виділення водню проходитиме за рахунок розряду як іонів гідроксонію, так і молекул води. Особливо це може здійснюватися при середніх значеннях рН, коли концентрація іонів гідроксонію в приелектродному шарі буде не досить великою, а швидкість розряду буде значною. На думку багатьох дослідників [5] в зоні нижньої гілки поляризаційної кривої джерелом водню є гідроксонієві іони, розряд яких протікає набагато легше, ніж рекомбінація. В зоні верхньої гілки розряджаються молекули води, що потребує значно більшої енергії активації. На цій ділянці кривої рекомбінація змінюється на сповільнений розряд. Перехід від нижньої ділянки до верхньої проходить через ділянку граничного струму для іона гідроксонію.

Аналіз отриманих потенціодинамічних кривих показав, що при значенні рН = 1 водень починає виділятися при потенціалі робочого електроду -0.1 В по відношенню до аргентум-хлоридного електроду (Рис.1, крива 1). При цьому на ділянці *a* кривої 1 водень виділяється за рахунок розряду іонів гідроксонію.

Зміщення потенціалу робочого електроду в бік негативного значення веде до зростання швидкості розряду. Тому при потенціалі -0.47 В буде здійснюватися розряд як іонів гідроксонію, так і молекул води (Рис.1, ділянка *б*, крива 1). Введення в досліджуваний розчин натрій хлориду призводить до підвищення перенапруги виділення водню за обома механізмами (криві 2, 3). Проте така закономірність спостерігається лише для досить кислих розчинів із значенням рН рівним 1-2.

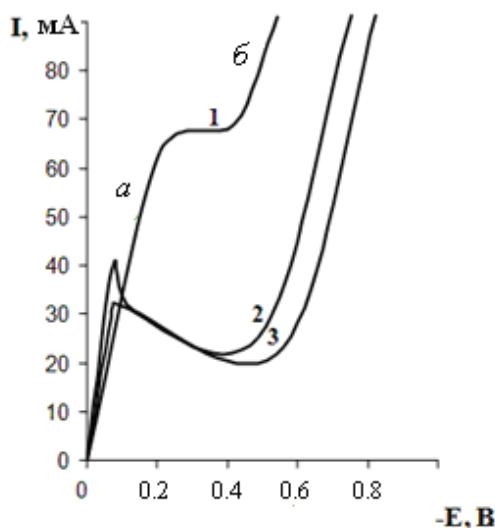


Рис. 1. Потенціодинамічні криві виділення водню з кислих розчинів на масивах наноструктур нікелю з додатково осадженим Бісмутом ($\nu = 1 \cdot 10^{-1}$ В/с, $T = 293 \pm 3$ К):

1 – H_2SO_4 (рН = 1); 2 – $\text{H}_2\text{SO}_4 + 1 \cdot 10^{-3}$ М NaCl; 3 – $\text{H}_2\text{SO}_4 + 1 \cdot 10^{-4}$ М NaCl

При значенні рН, рівному 3, в цілому змінюється як форма потенціодинамічної кривої, так і вплив натрію хлориду на перенапругу виділення водню (Рис. 2). Розряд іонів гідроксонію здійснюється до значення потенціалу робочого електроду -0.35 В, після чого водень починає виділятися за обома можливими механізмами (Рис. 2, крива 2). Цікавим є те, що підвищення значення рН від 1 до 3 веде до зниження потенціалу розряду молекул води від -0.47 В до -0.35 В.

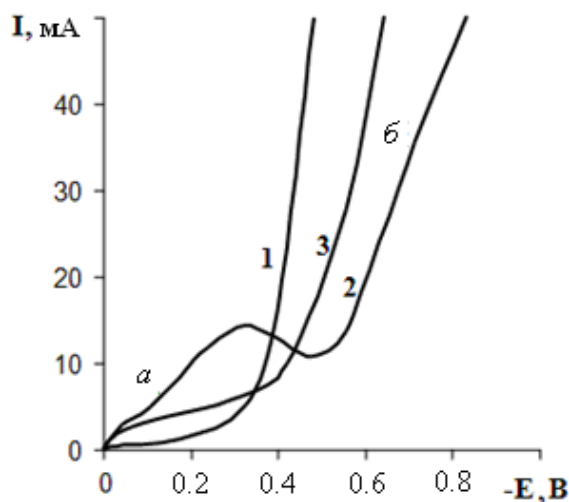


Рис. 2. Потенціодинамічні криві виділення водню з кислих розчинів на масивах наноструктур нікелю з додатково осадженим Бісмутом ($\nu = 1 \cdot 10^{-1}$ В/с, $T = 293 \pm 3$ К):

1 – H_2SO_4 (pH = 3); 2 – $\text{H}_2\text{SO}_4 + 1 \cdot 10^{-3}$ М NaCl; 3 – $\text{H}_2\text{SO}_4 + 1 \cdot 10^{-4}$ М NaCl

Введення в розчин сульфатної кислоти іонів Li^+ та Cs^+ призводить до зміни перенапруги виділення водню. Іон літію знижує перенапругу виділення водню (рис. 3, крива 1), а іон цезію навпаки – підвищує перенапругу виділення водню. Величина перенапруги виділення водню в значній мірі залежить від будови подвійного електричного шару, зокрема, значення потенціалу та ступеня сольватації іонів гідроксонію. Розмір іонів гідроксонію має вирішальне значення при їх входженні в подвійний електричний шар. Йони літію, маючи незначний радіус, піддаються сильній сольватації, а це веде до зменшення ступеня сольватації іонів гідроксонію, що в цілому приводить до полегшення доставки іонів гідроксонію до поверхні електроду, а це і буде вирішальним фактором, який знижує перенапругу виділення водню. Йони цезію, маючи значно більший радіус, піддаються меншій гідратації, ніж іони Li^+ і Na^+ , тому даний іон має зворотній вплив на перенапругу виділення водню.

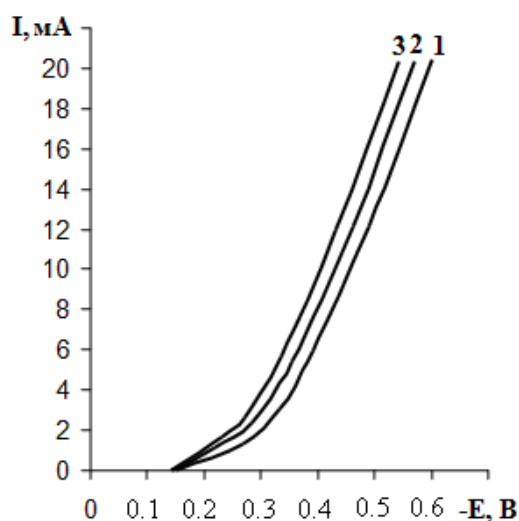


Рис. 3. Потенціодинамічні криві виділення водню з кислих розчинів на масивах наноструктур нікелю з додатково осадженим Бісмутом ($\nu = 1 \cdot 10^{-1}$ В/с, $T = 293 \pm 3$ К):

1 – $\text{H}_2\text{SO}_4 + 1 \cdot 10^{-3}$ М $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; 2 – H_2SO_4 (pH = 1); 3 – $\text{H}_2\text{SO}_4 + 1 \cdot 10^{-3}$ М CsCl

Зміна значення рН від 1 до 3 в значній мірі впливає на форму потенціодинамічної кривої. Різко підвищується перенапряга виділення водню. При значенні рН = 1 перенапряга виділення водню зростає на 0.03 В, за рахунок присутності іона цезію. Зростання значення рН до 3 призводить до збільшення перенапряги на 0.15 В. Така закономірність пов'язана із зменшенням концентрації іона гідроксонію в розчині (Рис. 4).

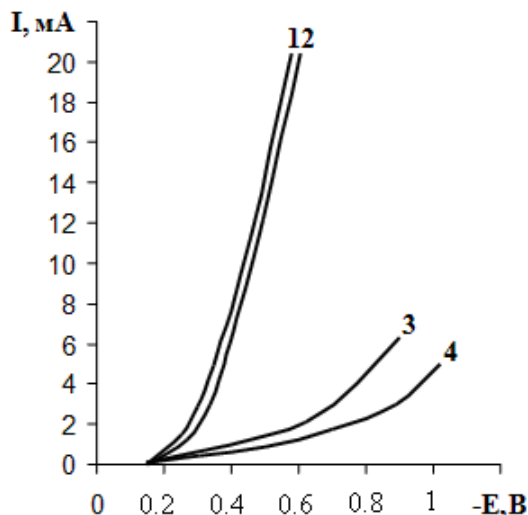


Рис. 4. Потенціодинамічні криві виділення водню з кислих розчинів на масивах наноструктур нікелю з додатково осадженим Бісмутом ($v = 1 \cdot 10^{-1}$ В/с, $T = 293 \pm 3$ К):

1 – H_2SO_4 (рН = 1); 2 – $\text{H}_2\text{SO}_4 + 1 \cdot 10^{-3}$ М CsCl);
3 – $\text{H}_2\text{SO}_4 + 1 \cdot 10^{-3}$ М CsCl (рН = 3); 4 – H_2SO_4 (рН = 3).

Зміна швидкості накладання потенціалу практично не впливає на величину перенапряги виділення водню.

Таким чином, основним процесом, що є постачальником утвореного водню на електроді, навіть в досить кислих розчинах, є розряд не лише гідроксоній-іонів, а одночасно і молекул води. Частка іонів гідроксонію, навіть в досить кислих розчинах, в порівнянні з молекулами води, незначна. На один іон гідроксонію припадають десятки молекул води. При такому стані, безумовно, інтенсивне виділення водню не може відбуватись лише за вище вказаним механізмом, а і безпосереднім розрядом молекул води. Такий розряд буде відбуватись саме на вершинах гострих утвореної металевої структури, де в першу чергу робота виходу електрона досягає значень, достатніх для переходу в кластер, утворений іоном гідроксонію, чи комплекс із молекул води.

Список використаної літератури

1. Гольцов В. А. Водородная цивилизация будущего – новая концепция международной ассоциации водородной энергетики / В. А. Гольцов, Т. Н. Везироглу, Л. Ф. Гольцова // Вестник водородной экономики и экологии. – 2004. – № 2. – С. 5–15.
2. Пономарев-Степной Н. Н. Атомно-водородная энергетика / Н. Н. Пономарев-Степной // Атомная энергия. – 2004. – Т. 96, В. 6. – С. 412–425.
3. Козин Л. Ф. Водородная энергетика и экология / Л. Ф. Козин, С. В. Волков К.: Наукова думка, 2002. – 335 с.
4. Hodson M. Technology Characterisation of the Hydrogen Economy / M. Hodson, S. Marvin // Work. Pap. 1, May 2004, Centre for Sustainable Urban and Regional Futures. – P. 45–47.
5. Антропов Л. И. Основы теоретичної електрохімії / Л. И. Антропов. – М.: Высшая школа, 1993. – С. 297–302.

6. Лаврентович Я. И., Массивы острых структур на металлической поверхности / Я. И. Лаврентович, Ю. Н. Коноплеу, В. Г. Зайцев // Поверхность. – 1991. – Т. 9. – С.63–67.
7. Пат. 65397 Україна, МПК C25B1/02. Спосіб одержання наноструктурованого катодного матеріалу на основі нікелю для електрохімічного виділення водню / Шевченко О. П., Аксimentьєва О. І., Лут О. А., Білий О. В. Заявник і власник патенту: Львівський національний університет імені Івана Франка, Черкаський національний університет імені Б. Хмельницького. № u201104246; заявл. 07.04.2011. опубл. 12.12.2011. Бюл. № 23.
8. Шевченко О. П. Наноструктуровані металеві поверхні як електродні матеріали при дослідженні електровідновлення органічних кислот // О. П. Шевченко, О. А. Лут, О. І. Аксimentьєва // Вісн. Черк. Унів. Серія Хім. Науки. – Вип. 174. – 2010. – С. 111–116.

Одержано редакцією 10.01.2014

Прийнято до публікації 24.01.2014

Аннотация. Шевченко А. П., Белый О. В., Аксimentьєва Е. И., Лут Е. А. Выделение водорода на наноструктурированной поверхности никеля с дополнительно осажденным висмутом из кислых растворов. *Методом вольтамперометрии с линейной развёрткой потенциала в кислой среде исследован процесс выделения водорода на наноструктурированной поверхности никеля с дополнительно осажденным висмутом. Интенсивность выделения водорода на таких электродах в сравнении с гладкой поверхностью висмута увеличивается в 5.7 раза. В качестве рабочего раствора использовали серную кислоту со значением pH 1-3. На основе анализа полученных потенциодинамических кривых показано, что при значении pH = 1 водород начинает выделяться при потенциале рабочего электрода -0.1В по отношению к аргентум-хлоридному электроду (исключительно за счёт разряда ионов гидроксония). При достижении потенциала рабочего электрода -0.47В разряд происходит как за счёт ионов гидроксония, так и молекул воды. Изменение скорости наложения потенциала практически не влияет на интенсивность выделения водорода.*

Исследовано влияние ионов щелочных металлов Li⁺, Na⁺, Cs⁺ на перенапряжение выделения водорода. Введение в исследуемый раствор натрия хлорида приводит к повышению перенапряжения выделения водорода за обоими механизмами. Причем такая закономерность наблюдается только для достаточно кислых растворов со значением pH, равным 1-2. Ионы лития снижают перенапряжение выделения водорода, а ионы цезия наоборот – повышают его. Вследствие того, что ионы лития имеют незначительный радиус и подвергаются более сильной сольватации, это ведёт к уменьшению степени сольватации ионов гидроксония, что в целом облегчает доставку ионов гидроксония к поверхности электрода. Это и будет решающим фактором, который снижает перенапряжение водорода. Ионы цезия, которые имеют значительно больший радиус, оказывают противоположное влияние на перенапряжение водорода.

Ключевые слова: ион гидроксония, процесс сольватации, перенапряжение выделения водорода, двойной электрический слой, кластер-глобула-поверхность, наноструктурированная поверхность.

Summary. Shevchenko O. P., Bilyi O. V., Aksimentyeva O. I., Lut O. A. Evolution of hydrogen on the surface of the nanostructured nickel with additional deposited bismuth from acid solutions. *Method voltammetry with linear potential sweep in an acidic environment was used to investigate the process of hydrogen evolution at nanostructured nickel surface with additional deposited bismuth. Intensity of hydrogen evolution at these electrodes in comparison with a smooth surface of bismuth increases in 5.7 times. The working solutions we used the sulfuric acid with a pH of 1-3. On the basis of analysis of the potentiodynamic curves is showed that at pH = 1, hydrogen begins to stand out at the*

potential of the working electrode -0.1 V relative to the Argentum-chloride electrode (exclusively due to the discharge of hydroxonium ions). Upon reaching the potential of the working electrode -0.47 V discharge occurs due to both hydroxonium ions and water molecules. Changing the rate of application of the potential does not affect the intensity of the hydrogen evolution.

The influence of alkali metal ions Li^+ , Na^+ , Cs^+ on the overvoltage of hydrogen evolution was studied. Introduction into the solution of sodium chloride increases the overvoltage of hydrogen evolution for both mechanisms. And such behavior is observed only for sufficiently acidic solutions with a pH of 1-2. Lithium ions reduce overvoltage of hydrogen evolution, and cesium ions opposite – increases it. The lithium ions have a small radius and are subjected to a strong solvation, this leads to a decrease in the degree of solvation of hydroxonium ions, which generally facilitates the delivery of the hydroxonium ions to the electrode surface. This will be a decisive factor, which reduces the hydrogen overvoltage. Cesium ions, which have a much larger radius, have the opposite effect on the hydrogen overvoltage.

Key words: *hydroxonium ion, the solvation process, overvoltage of hydrogen evolution, electric double layer, cluster - globule - surface, nanostructured surface.*

УДК 543.068.52

Н. І. Смик

КОМБІНОВАНИЙ СОРБЦІЙНО-СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНИЙ МЕТОД ВИЗНАЧЕННЯ МЕЛАМІНУ

Зібрано та проаналізовано дані щодо застосування меламіну в промисловості. Висвітлені можливі шляхи забруднення меламіном продуктів харчування й наведено дані щодо можливих причин його шкідливого впливу на організм ссавців, зокрема людей. Проаналізовано результати застосування сучасних фізико-хімічних методів для визначення вмісту меламіну в продуктах харчування. Найбільш чутливі та вибіркові хроматографічні методи з тандемним мас-детектором потребують застосування дорогої апаратури, висококваліфікованого персоналу й проведення довготривалої пробопідготовки. Більш дешеві та експресні методи: капілярний зонний електрофорез, вольтамперометрія, іонометрія, хемілюмінесценція тощо, також не можуть застосовуватися в більшості звичайних лабораторій, оскільки мають недостатню чутливість, або потребують специфічного обладнання. Показано перспективність застосування комбінованих сорбційно-спектрофотометричних та візуальних тест-методів для чутливого та вибіркового визначення й напівкількісного скрінінгу меламіну в різних об'єктах. Обрано оптимальні умови сорбційного концентрування меламіну з водних розчинів на поверхню кремнеземного сорбенту. Розроблено методику визначення меламіну, іммобілізованого на силікагелі, за його власним поглинанням у межах концентрацій $0.02\text{--}0.8\text{ мкмоль/л}$. Для підвищення вибіркового методу запропоновано обробляти кремнезем після сорбції меламіну розчином аніонного барвника.

Ключові слова: *меламін, сорбційно-спектрофотометричний метод, візуальний тест-метод, продукти харчування, меламін-формальдегідна смола.*

Вступ

Меламін (2,4,6-тріаміно-1,3,5-тріазін, MEL, рис.1а) це N-вмісна гетероциклічна органічна сполука. Вперше MEL був отриманий Лібіхом у 1834 році, комерційно доступним він став наприкінці 1930х років і з того часу широко вживається у промисловості. Основна область його застосування – вироблення меламін-формальдегідної смоли, з якої виготовляють термостійку пластмасу для одноразового посуду [1], вогнетривкі матеріали та вогнезахисні покриття для деревини та тканин [2], добавки до високоякісних бетонів, вологозахисні та зносостійкі покриття для паперу та виробів з натуральної шкіри [3]. Меламін також є основним компонентом жовтого пігменту 150 (барвник для чорнил та пластику), добрив, інсектицидів (сугомazine, зокрема) та ліків (похідне арсену для боротьби з африканською сонною хворобою trypanosomiasis) [4].

Вважається, що MEL має низьку гостру токсичність для ссавців, за даними [3] $LD_{50}(MEL) = 3161$ мг/кг, для порівняння: $LD_{50}(NaCl) = 3000$ мг/кг. Хронічне ж вживання помірних кількостей меламіну може спровокувати захворювання нирок і, навіть, призвести до смерті, особливо у дітей [5]. Результати досліджень [6] пояснюють цей факт утворенням нерозчинної комплексної сполуки між меламіном та продуктом його гідролізу – циануровою кислотою, гострі часточки якого, окрім утворення каміння в нирках, псуєть мембрани еритроцитів й призводять до гемолізу, втрати клітинами K^+ , зміни форми та збільшення крихкості клітинних мембран, інгібуванню ферментативної активності. Останні дослідження показали [7, 8], що меламін здатний накопичуватися в організмі й призводити до появи проблем репродуктивної системи й захворювань на рак.

Меламін не є речовиною природного походження, відсутні офіційні рекомендації щодо його додавання до продуктів харчування, тому донедавна MEL не входив до переліку параметрів їх рутинного тестування. Однак, нещодавно було з'ясовано, що MEL може потрапляти в їжу при її контакті з пластиковим посудом. Так, авторами [9] було знайдено 0.54, 0.72, 2.2 та 1.42 мг/кг MEL відповідно, в каві, апельсиновому та лимонному соках й ферментованому молоці, які контактували з меламін-формальдегідним посудом. В 2007 – 2008 роках стало відомо про отруєння та смертні випадки в КНР, Сингапурі, Новій Зеландії, Гонконзі та Кореї, пов'язані із забрудненням меламіном продуктів харчування [10, 3]. Як згодом з'ясувалося, виробники несанкціоновано додавали MEL до молока та молочних продуктів, сумішей для дитячого харчування, цукерок, шоколаду тощо з метою імітування високого вмісту білку – одного з найбільш важливих показників якості продукції, що визначає її харчову цінність. Подібна фальсифікація стала можливою тому, що найбільш розповсюдженим і єдиним загальноприйнятим арбітражним методом визначення вмісту білку в харчових продуктах був і дотепер залишається метод, в основі якого лежить неспецифічна реакція К'ельдаля [3, 7]. Доведено [3, 11], що в імпортованих з КНР клейковині пшениці та рисовому концентраті міститься MEL в кількостях 2–80 г/кг. Слід зазначити, що перелік продуктів, які потенційно можуть містити MEL в майбутньому буде лише розширюватися, зокрема за рахунок тваринницької продукції (м'яса, яєць тощо), виробленої із застосуванням забруднених кормів. Наразі, експерти по безпеці продуктів харчування Всесвітньої організації охорони здоров'я (ВООЗ) встановили, що для дорослої людини безпечним є вживання не більше ніж 0.2 мг/кг MEL за добу [3]. Тому розробка надійних та чутливих методів визначення вмісту меламіну в продуктах харчування є нагальною потребою.

Найбільш розповсюдженими [12] для кількісного визначення MEL в продуктах харчування та тваринних кормах на сьогодні є хроматографічні методи: рідинна хроматографія [13], високоефективна рідинна хроматографія [1, 14], рідинна та газова

хроматографія з маспектрометричним детектуванням [15, 16]. Чутливість визначення мелаїну цими методами сягає рівня 0.01–0.05 мг/кг. Але для їх реалізації необхідна дорога апаратура, складна й довготривала пробопідготовка, висококваліфікований персонал.

Серед інших підходів до розв'язання проблеми, варто зазначити ряд запропонованих останнім часом методів. Зокрема, імуноферментні [17], електрофоретичні [18, 19], електрохімічні [20, 21], люмінесцентні [8] та хемілюмінесцентні [22]. Кожен з цих методів має беззаперечні переваги, але з тих чи інших причин не може бути застосований у звичайній аналітичній лабораторії.

Невисока вартість апаратури, простота процедури вимірювання, та одночасно задовільна точність й чутливість сприяла широкому розповсюдженню спектрофотометрії, як рутинного методу кількісного аналізу. Цей метод також було застосовано для визначення MEL. В роботі [23] розроблено чутливу та вибірккову методику, що ґрунтується на реакції Манніха між мелаїном, формальдегідом й ураніном. Недоліком цієї методики є доволі складна пробопідготовка. Інший підхід, що дозволяє проводити визначення мелаїну в молоці майже без пробопідготовки реалізовано в роботі [24]. Визначення проводили із застосуванням складної хемометричної техніки – різновиду факторного аналізу – для обробки, отриманої при змінних рН, білінійної матриці УФ-спектрів (рН-спектрів) молока. Підвищення чутливості і вибіркковості спектрофотометричного методу можна також досягти шляхом його комбінування з попереднім сорбційним концентруванням [25].

Метою даної роботи була розробка комбінованого сорбційно-спектрофотометричного методу аналізу, придатного для визначення мелаїну в продуктах харчування.

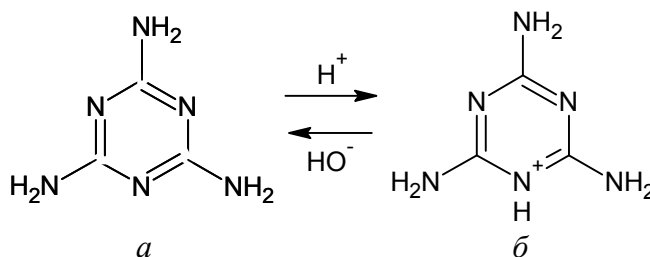
Методика дослідження

Реагенти та процедури. Для приготування вихідних розчинів використовували реактиви марки х.ч. та ч.д.а. і бідистильовану воду. Вихідний розчин MEL ($1.0 \cdot 10^{-3}$ М) готували розчиненням точної наважки у воді препарату виробництва НПП Укроргсинтез. Розчини з меншим вмістом MEL готували шляхом розбавлення водою вихідного безпосередньо перед проведенням експерименту. Вихідні розчини NaOH та HCl з концентрацією 1.0 моль/л готували з фіксаналів, розчини барвників (1% за масою) готували розчиненням наважки реагенту у воді. Підготовку силікагелю SG-60 з $S_{\text{пов}} = 490 \text{ м}^2/\text{г}$ та $d_{\text{пор}} = 6 \text{ нм}$ фірми Merck (СГ) проводили згідно рекомендаціям [25].

Обладнання. Кислотність середовища контролювали на іономірі ЭВ-74 із використанням скляного H^+ -селективного та хлоридсрібного електродів. Спектри поглинання розчинів реєстрували на спектрофотометрі UNICO, спектри дифузного відбиття сорбентів – на спектрофотометрі Specord M-40 UV VIS.

Методика проведення експерименту. Сорбційне вилучення MEL з розчину проводили в статичному режимі. Для цього готували розчини необхідної концентрації ($1.0 \cdot 10^{-3}$ – $1.0 \cdot 10^{-7}$ моль/л) з певним рН (0.5–10.0). Аліквоту розчину (10.0–500.0 мл) вміщували в стакан та перемішували магнітною мішалкою з точною наважкою СГ (0.0500–0.5000 г) протягом певного часу (1.0–40.0 хв). Залишкову або рівноважну концентрацію MEL визначали спектрофотометричним методом за власним поглинанням в УФ-області. Величину сорбції (Г, %), ємність сорбенту за визначуваною речовиною (а, моль/г) та коефіцієнт розподілу MEL (D, л/г) розраховували за формулами, наведеними в [25].

Для реєстрації спектрів дифузного відбиття після сорбції сорбенти відділяли від розчину фільтруванням та висушували в сушильній шафі при температурі не вище 60 °С до повітряно-сухого стану.



Кожна з його протолітичних форм (рис. 1) поглинає електромагнітне випромінювання в УФ- області: максимум поглинання молекулярної форми MEL при $\lambda = 203$ нм, протонованої форми HMEL^+ – при $\lambda = 235$ нм. Отже, спектри поглинання розчинів меламіну істотно змінюються залежно від рН середовища. Інтенсивність світлопоглинання молекулярної форми більша за світлопоглинання протонованої форми – $\varepsilon_{\text{MEL}}/\varepsilon_{\text{HMEL}^+} \approx 10$, тому визначення рівноважної концентрації проводили в кислому середовищі. Для цього відбирали аліквоту розчину після сорбції, доводили його рН до 3.0 ± 0.1 (контролювали рН-метром) та вимірювали A_{203} . Вміст MEL визначали за градувальним графіком, отриманим в аналогічних умовах. Границя визначення становила $1.4 \cdot 10^{-6}$ моль/л.

Вибір сорбенту. Для вилучення меламіну з розчину було обрано мінеральний сорбент силікагель SG-60 з огляду на його хімічну інертність, високу адсорбційну здатність, можливість регулювання пористості та здатність до регенерації. При контакті з водним розчином з $\text{pH} > 2$ силанольні групи на поверхні СГ дисоціюють [27] і його поверхня набуває від'ємного заряду, що сприятиме приєднанню додатньо заряджених частинок меламіну з розчину.

Вибір оптимального рН. Дослідження сорбції MEL проводили в інтервалі рН від 1.0 до 7.0.

Показано, що при $2.5 < \text{pH} < 5.0$ з 10.0 мл розчину мелаїну з концентрацією $1.0 \cdot 10^{-5}$ моль/л на 0.0500 г СГ за 10 хв сорбується більше 85 % аналіту. Подальші дослідження проводили при $\text{pH } 3.5 \pm 0.1$.

Вибір оптимальних умов сорбції. Кінетичні дослідження проводили з розчинів мелаіну з концентраціями $4.0 \cdot 10^{-6}$, $1.0 \cdot 10^{-5}$ та $5.0 \cdot 10^{-5}$ моль/л, об'ємом 10.0 мл, маса сорбенту 0.0500 г. Було показано, що повна сорбція (близько 90 %) спостерігається при часі контакту фаз більше 15 хв.

Дослідження залежності сорбції від об'єму розчину та маси сорбенту показало, що кількісна сорбція спостерігається за умов $V_{\text{розчину}} \geq 10.0$ мл та $m_{\text{сорбенту}} \geq 0.05$ г, максимальний коефіцієнт розподілу становить $3.8 \cdot 10^3$ мл/г ($V/m = 1000$ мл/г).

Як видно з рис. 2, іммобілізований на поверхні СГ меламін поглинає світло в УФ-області спектру, максимум поглинання зміщено у довгохвильову область порівняно з розчином. Інтенсивність поглинання сорбенту при $\lambda = 280$ нм збільшується із збільшенням вмісту меламіну в розчині. Це було покладено в основу комбінованого сорбційно-спектрофотометричного методу визначення меламіну. Градувальний графік $A_{280} = (0.004 \pm 0.002) + (0.24 \pm 0.02) \cdot C_{\text{MEL}}$, мкмоль/л лінійний в межах концентрацій 0.02–9.8 мкмоль/л.

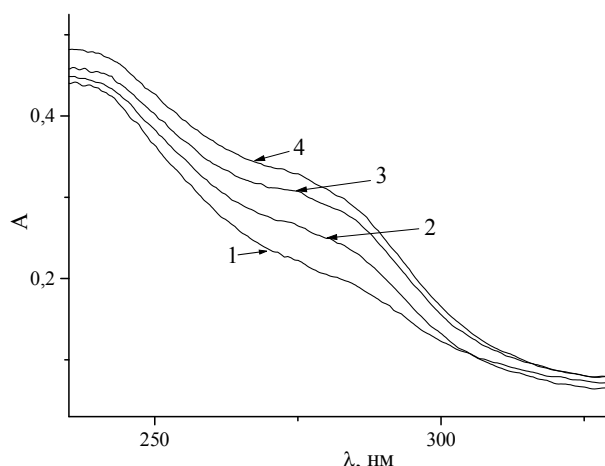


Рис. 2. Спектри дифузійного відбиття СГ з іммобілізованим MEL.
Концентрація, мкмоль/л: 0.2 (1); 0.5 (2); 1.0 (3); 2.0 (4); $V_{\text{розчину}} = 10.0$ мл; $m_{\text{сорбенту}} = 0.05$ г; pH 3.5

Вибір проявників. Переважна більшість об'єктів, які потребують визначення вмісту меламіну (біологічні рідини, продукти харчування, напої, пластиковий посуд, ґрунти тощо) містять ряд органічних речовин, що поглинають електромагнітне випромінювання в УФ- області спектру й можуть адсорбуватися на поверхню силікагелю. Раніше [25] для збільшення вибіркової в подібних ситуаціях було запропоновано обробляти сорбент органічним реагентом, який селективно реагує з іммобілізованим аналітом з утворенням забарвленої сполуки.

Найбільш перспективними реагентами-проявниками для іммобілізованої на поверхні СГ протонованої форми меламіну видаються аніонні барвники. З метою вибору оптимального реагента-проявника, повітряно-сухі сорбенти з іммобілізованим меламіном ($a_{\text{MEL}} = 2.6$ мкмоль/г, $m = 0.05$ г) протягом 5 хв обробляли 10.0 мл водних розчинів низки барвників з концентраціями 1.0 та 0.1 % та pH, що змінювався в інтервалі від 2.0 до 5.0. Після цього сорбент відділяли фільтруванням, промивали водним розчином з відповідним pH, висушували при температурі близько 60 °С та записували спектр дифузного відбиття сорбенту. Найкращі результати було отримано при застосуванні метилового оранжевого (натрієва сіль 4-(диметиламіно)-азобензол-4-сульфокислоти, МО).

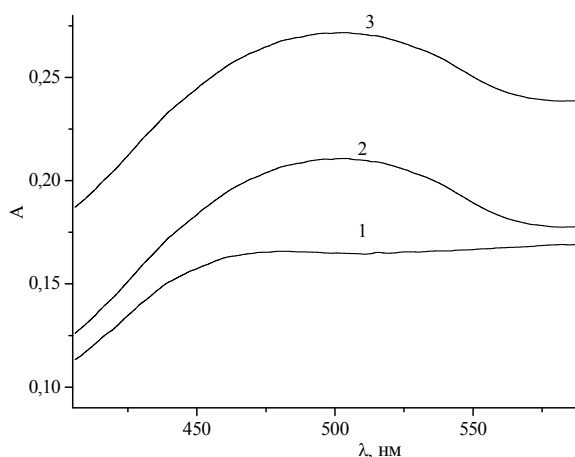


Рис.3. Спектри дифузного відбиття СГ з адсорбованим меламіном після обробки розчином МО.
Концентрації: MEL, мкмоль/л: 0 (1); 0.5 (2); 1.2 (3); МО 1 %; pH 3.5; m 0.05 г

Максимальний аналітичний сигнал (A_{500}) спостерігався при обробці іммобілізованого на сорбенті MEL 1%-им розчином МО при $\text{pH } 3.5 \pm 0.2$. Як видно з рис. 3, при збільшенні вмісту на поверхні сорбенту MEL величина аналітичного

сигналу збільшується, колір сорбенту змінюється від рожевого до червоного. Це дає підставу для подальшої розробки більш вибіркової комбінованої сорбційно-спектрофотометричної та візуально-тестової методик визначення меламіну.

Висновки

Було оптимізовано умови сорбційно-спектрофотометричного визначення вмісту меламіну. Підтверджено переваги комбінованих методів при створенні методик чутливого, вибіркового, швидкого і дешевого аналізу об'єктів різної природи. Показано перспективи для розробки візуального тест-методу для скрінінгового визначення меламіну.

Список використаної літератури

1. Shin O. Determination of melamine derivatives, melame, meleme, ammeline andammelide by high-performance cation-exchange chromatography / O. Shin, F. Tatsuo, I. Yasuhiko [et al.] // J. Chromatogr. A. – 1998. – Vol. 815. – P. 197–204.
2. Gindl W. Cell-wall hardness and Young's modulus of melamine-modified spruce wood by nano-indentation / W. Gindl, H. S. Gupta // Composites: Part A. – 2002. – Vol. 33. – P. 1141–1145.
3. Молчанова К. В. Меламин в молочных и пищевых продуктах: динамика и современные подходы к решению проблемы / К. В. Молчанова, Е. О. Фомина, А. Л. Носенко // Проблемы харчування. – 2009. – Т. 1-2. – С. 14–21.
4. FAO (Food and Agriculture Organization of the United Nations) Report of the Joint Meeting of the FAO Panel of Experts on Pesticide Residues in Food. – 2006.
5. Chen J. A Worwide food safety concern in 2008-melanine-contaminated infant formula in China caused urinary tract stone in 290,000 children in China / J. Chen // Chinese Medical Journal. – 2009. – Vol. 122, N. 3. – P. 243–244.
6. Cui W. Hemolysis of human erythrocytes induced by melamine–cyanurate complex / W. Cui, Q. Xurong, H. Bo, He Fengqun [et al.] // Biochem. Biophys. Res. Commun. – 2010. – Vol. 402. – P. 773–777.
7. Tuan Yu. Melanine contamination / Yu. Tuan, M. Yang, Sh. Jong [et al.] // Anal. Bioanal. Chem. – 2009. – Vol. 395. – P. 729–735.
8. Attia M. S. Determination of melamine in different milk batches using a novel chemosensor based on the luminescence quenching of Ru(II) carbonil complex / M. S. Attia, E. Bakir, A. A. Abdel-aziz [et al.] // Talanta. – 2011. – Vol. 84. – P. 27–33.
9. Ishiwata H. Liquid chromatographic determination of melamine in beverages / H. Ishiwata, T. Inoue, T. Yamazaki [et al.] // Journal of the Association of Official Analytical Chemists. – 1987. – Vol. 70. – P. 457–460.
10. Chen K. Anhui. Province poisonous infant formula incident / K. Anhui. Chen // Public health security. – 2007. – Vol. 233. – P. 729 – 737.
11. U.S. Food and Drug Administration (FDA) Interim Safety and Risk Assessment of Melamine and its Analogues in Food for Humans (3 October 2008), <http://www.cfsan.fda.gov/~dms/melamra3.html>, 2008.
12. Liu Yu. Resent developments in the detection of melamine / Yu. Liu, Ewen E. D. Todd, Q. Zhang [et al.] // Journal of Zhejiang University-Science B (Biomedicine and Biotechnology). – 2012. – Vol. 13, N 7. – P. 525 – 532.
13. Muniz-Valencia R. Method development and validation for melamine and its derivatives in rise concentrates by liquid chromatography. Applicaion to animal feed samples / R. Muniz-Valencia, S. G. Ceballos-Magana, D. Rosales-Martinez [et al.] // Analytical Bioanalytical Chemistry. - 2009. – Vol. 392. – P. 523–531.
14. Sun H. A sensitive and validated for determination of melamine residue in liquid milk by reversed phase high-performance liquid chromatography wih solid-phase extracion / H. Sun, L. Wang, L. Ai [et al.] // Food Control.- 2009. – doi: 10.1016/ j.foodcont.2009.10.008.
15. Wu Yu-Tse. Determination of melamine in rat plasma, liver, kidney, spleen, bladed and brain by liquid chromatography-tandem mass spectrometry / Yu-Tse. Wu, Chih.-Min. Huang, Chia.-Chun. Lin [et al.] // Journal of Chromatography A. – 2009. – Vol. 1216. – P. 7595–7601.
16. Xu X. Direct determination of melamine in diry producs by gas chromatography/mass spectrometry with coupled column separation / X. Xu, Zhu Y., Cai Z. [et al.] // Analytica Chimica Acta. – 2009. – Vol. 650. – P. 39–43.
17. Kim B. Determination of melamine in pet food by enzyme immunoassay, high-perfomance liquid chromatography with diode array detection, and ultra-perfomance liquid-chromatography with tandem mass spectrometry / B. Kim, B. L. Perkins, J. R. Bushway // Journal of AOAC Inernational. – 2008. – Vol. 91, N 2. – P. 408–413.

18. Klampfl C.W. Analysis of melamine in milk powder by CZE using UV detection and hyphenation with ESI quadrupol/TOF MS detection / C.W. Klampfl, L. Andersen, M. Haunschmidt [et al.] // Electrophoresis. – 2009. – Vol. 30. – P. 1–4.
19. Yan N. Determination of melamine in milk products, fish feed, and fish by capillary zone electrophoresis with diode array detection / N. Yan, L. Zhou, X. Chen // Journal of Agricultural and Food Chemistry. – 2009. – Vol. 57, N 3. – P. 807–811.
20. Cao Q. Electrochemical determination of melamine using oligonucleotides modified gold electrodes / Q. Cao, H. Zhao, L. Zeng [et al.] // Talanta. – 2009. – Vol. 80. – P. 484–488.
21. Волнянська О. В. Визначення меламіну і продуктів його деструкції в субстанції та харчових продуктах електрохімічними методами / О. В. Волнянська, О. В. Лабяк, В. І. Ткач // Методи и объекты хим. анализа. – 2013. – Т. 8, N 1. – С. 38–47.
22. Yu J. Highly selective molecular recognition and high throughput detection of melamine based on molecularly imprinted sol-gel film / J. Yu, C. Zhang, P. Dai [et al.] // Anal. Chim. Acta. – 2009. – Vol. 607. – P. 160–167.
23. Rima J. New spectrophotometric method for quantitative determination of melamine using Mannich reaction / J. Rima, M. Abourida, T. Xu [et al.] // J. Food Composition and Analysis. – 2009. – Vol. 22. – P. 689–693.
24. Liu Y. Spectrophotometric determination of melamine in milk by rank annihilation factor analysis based on pH gradual change-UV spectral data / Y. Liu, J. Deng, L. An [et al.] // Food Chemistry. – 2011. – Vol. 126. – P. 745–760.
25. Zaporozhets O. Determination of Ag(I), Hg(II) and Pb(II) by using silica gel loaded with dithizone and zinc dithizonate / O. Zaporozhets, N. Petruniok, V. Sukhan // Talanta. – 1999. – Vol. 50. – P. 865–873.
26. Liang R. Potentiometric sensor based on molecularly imprinting polymer for determination of melamine in milk / R. Liang, R. Zhang, W. Qin // Sensor and Actuators B. – 2009. – Vol. 141. – P. 544–550.
27. Айлер Р. Химия кремнезема. Т. 2. Пер. с англ. / Р. Айлер – Москва, Мир, 1982. – 712 с.

Одержано редакцією 14.01.2014

Прийнято до публікації 27.01.2014

Аннотация. Смык Н. И. Комбинированный сорбционно-спектрофотометрический метод определения меламина. *Собраны и проанализированы данные относительно применения меламина в промышленности. Освещены возможные пути загрязнения меламином продуктов питания, приведены данные относительно возможных причин его вредного воздействия на организм млекопитающих вообще и человека в частности. Проанализированы результаты применения современных физико-химических методов при определении меламина в продуктах питания. Наиболее чувствительные и селективные хроматографические методы с tandemным масс-детектором требуют применения дорогой аппаратуры, высококвалифицированного персонала и проведения длительной пробоподготовки. Более дешевые и экспрессные методы, капиллярный зонный электрофорез, вольтамперометрия, ионометрия, хемилюминесценция, также не могут применяться в большинстве обычных лабораторий из-за недостаточной чувствительности или необходимости применения специфического оборудования. Показана перспективность применения комбинированных сорбционно-спектрофотометрических и визуальных тест-методов для экспрессного, чувствительного и селективного определения и полуколичественного скрининга меламина в различных объектах. Выбраны оптимальные условия сорбционного концентрирования меламина из водных растворов на поверхности кремнеземного сорбента. Разработана методика определения по измерению собственного поглощения иммобилизованного меламина в интервале его концентраций 0.02–9.8 мкмоль/л. Для улучшения избирательности метода предложено обрабатывать кремнезем после сорбции меламина раствором анионного красителя.*

Ключевые слова: меламин, сорбционно-спектрофотометрический метод, визуальный тест-метод, продукты питания, меламин-формальдегидная смола.

Summary. Smyk N. I. Combined spectrophotometric method for determination of melamine. *Data on the use of melamine in the industry were collected and analyzed. The possible ways of food and feed contaminating with melamine were highlighted. The available information about the negative impact of melamine on the health of mammals, including people, was collected. Pharmacological study in animals indicated that melamine alone was of low toxicity. However, the coexistence of melamine and its hydrogen-bonded partners uric acid and cyanuric acid may trigger renal injury by formation of insoluble complexes through hydrogen bonds between these molecules. Ingestion of melamine may lead to reproductive damage, or bladder or kidney stones, which can lead to bladder cancer.*

The results of the application of modern physico-chemical methods for the determination of melamine in feeds, milks, meats, eggs, animal tissues, etc. were collected. The most sensitive and selective are gas chromatography-mass chromatography and liquid chromatography – tandem mass chromatography. Unfortunately, these methods require the use of expensive equipment, highly trained personnel and carrying out long-term sample preparation. Methods based on immunoaffinity extraction are very selective but expensive and not suitable for harsh environments. Cheaper and more express methods: capillary zone electrophoresis, voltammetry, ionometry, chemiluminescence, etc., are also required specific equipment and are inconvenient for using in most conventional laboratories. As economical, rapid and selective melamine detection methods are needed, the hyphenated sorption-spectrophotometric and visual test methods seem to be perspective candidates.

The presented work are devoted to election the optimal conditions of sorption concentration of melamine from aqueous solutions on the silica surface. The sorption-spectrophotometric method of 0.02– 9.8 $\mu\text{mol/l}$ melamine determination was developed based on these experiments. To improve the selectivity of the method proposed silica with melamine adsorbed was treated with solution of anionic dye.

Keywords: *melamine, sorption-spectroscopic method, visual test-method, food, melamine resins.*

УДК 541.138.3.546

О. В. Білий, Р. Л. Галаган, Н. Є. Карловська,
Є. В. Глазков, О. П. Хомич, Т. С. Юрченко

ЗАСТОСУВАННЯ ХРОНОПОТЕНЦІОМЕТРІЇ З КОНТРОЛЬОВАНИМ СИНУСОЇДНИМ СТРУМОМ ДЛЯ ДОСЛІДЖЕННЯ ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ АНІЛІНУ ТА ЙОГО ПОХІДНИХ

Деякі з ароматичних амінів служать модельними сполуками при перевірці багатьох нових електрохімічних методів і концепцій сучасної електрохімії. В даній роботі, досліджуючи електрохімічні властивості ряду ароматичних амінів хронопотенціометрією з контрольованим змінним струмом за варіантом «швидкість зміни потенціалу – потенціал ($dE/dt = f(E)$)», продовжили вивчати перспективу можливості використання цього ще мало розробленого методу, зокрема, для розширення та деталізації уявлень про механізм редокс-процесів на платиновому мікроелектроді, одержаних широко вживаними постійнострумовими вольтамперометричними методами. Тож дослідження редокс-процесів в розчинах амінів використаним нами методом залишається актуальним.

Експериментальна частина роботи присвячена: одержанню циклограм $dE/dt = f(E)$ аніліну (АН), N-феніланіліну (ФАН), N,N-диметиланіліну (ДМА), 4-тіоціано-N,N-диметиланіліну (ТЦДМА), гідрохінону (ГХ), n-бензохінону (БХ); врахуванню впливу на параметри циклограм амінів безоксигенового та оксигеновмісного індиферентного електроліту (фону); міркуванням щодо механізму електродного процесу в кислотному хлоридному розчині аміну. Крім того, зіставлені потенціали процесів електроокиснення досліджених амінів з квантово-хімічною оцінкою відновних властивостей їх молекул.

Ключові слова: хронопотенціометрія, синусоїдний струм, ароматичні аміни.

Вступ

Особливість поляризації індикаторного електрода в хронопотенціометрії з контрольованим змінним струмом (ХПКЗС) [1, 2] обумовлює перспективність більш зручних у застосуванні, порівняно з ртутними, твердих електродів та розширює область робочих потенціалів в діапазоні їх позитивних значень. Надшвидка циклічність поляризації електрода та поєднання його з гідродинамічною електродною системою робить доцільним застосування, специфічних за властивостями [3], мікроелектродів, які вважають ідеальним засобом при вивченні кінетики, механізму електродного процесу, оскільки має місце інтенсифікація масоперенесення, тож зменшення тривалості дослідження. Крім того, ємнісні електродні процеси на мікроелектродах послаблюються.

Мета даної роботи: продовження розпочатих раніше досліджень можливості використання ХПКЗС за варіантом $dE/dt = f(E)$ для вивчення та аналізу механізму редокс-процесів у кислотних хлоридних розчинах аніліну і його похідних.

Методика експерименту

За варіантом $dE/dt = f(E)$ для ХПКЗС проведено експериментальне дослідження електрохімічної поведінки на платиновому мікроелектроді кислотних хлоридних розчинів АН, ДМА, ТЦДМА, ГХ, БХ та кислотного сульфатного розчину ФАН. Використано апаратно-програмний комплекс з удосконаленою електричною схемою [4]. Методики регенерації поверхні електрода, стандартизації його за відтворюваною циклограмою фону, встановлення робочого стану апаратно-програмного комплексу, одержання та друк зображення циклограм описані нами в [4, 5]. Трьохелектродна електролітична комірка, електродна система, критерії підбору величини початкового потенціала ($E_{\text{поч.}}$) та розгортки потенціала (РП) поляризації електрода аналогічні тим, що і в попередньому дослідженні [5]. Як фон для АН, ДМА, ТЦДМА, ГХ та БХ використали 1 М розчин хлоридної, а для ФАН – 3.5 М розчин сульфатної кислот.

Аналіз та обговорення результатів експерименту

На відміну від циклограм 1 М розчину хлоридної кислоти (рис. 1) на циклограмах сульфатної, в межах потенціалів 0.80–1.04 В на анодній та в межах 0.40–0.90 В на катодній частинах, проявилися ефекти «кисневої» області потенціалів [6]. На циклограмах хлоридних розчинів АН, ДМА, ТЦДМА характерні зубці мають місце як на анодній, так і катодній частинах (рис. 1), а для розчину ТЦДМА на анодній частині циклограми їх два. Потенціали екстремальних точок для анодних зубців характерних циклограм АН, ДМА, ТЦДМА позначені на їх контурі зірочкою. Оскільки потенціали цих точок як для анодного, так і катодного зубців на циклограмі АН однакові, то редокс-процес в розчині АН є оборотним [1]. Потенціал анодного зубця на циклограмі ДМА (0.72 В), у порівнянні з АН (0.52 В), більший, тоді як для ТЦДМА, у порівнянні з

ДМА, потенціал першого анодного зубця (0.60 В) менший, а потенціал другого зубця дещо більший (0.75 В) (рис. 2). При більш тривалій поляризації електрода на циклограмі АН (рис. 3) спостерігається «роздвоєння» характерного анодного зубця. На катодній частині циклограм для хлоридних розчинів АН, ДМА, ТЦДМА має місце глибокий зубець з чіткою екстремальною точкою при потенціалі 0.50 В. В разі сульфатного розчину ФАН на циклограмі спостерігається лише гальмування величини dE/dt в межах потенціалів 0.50–0.75 В.

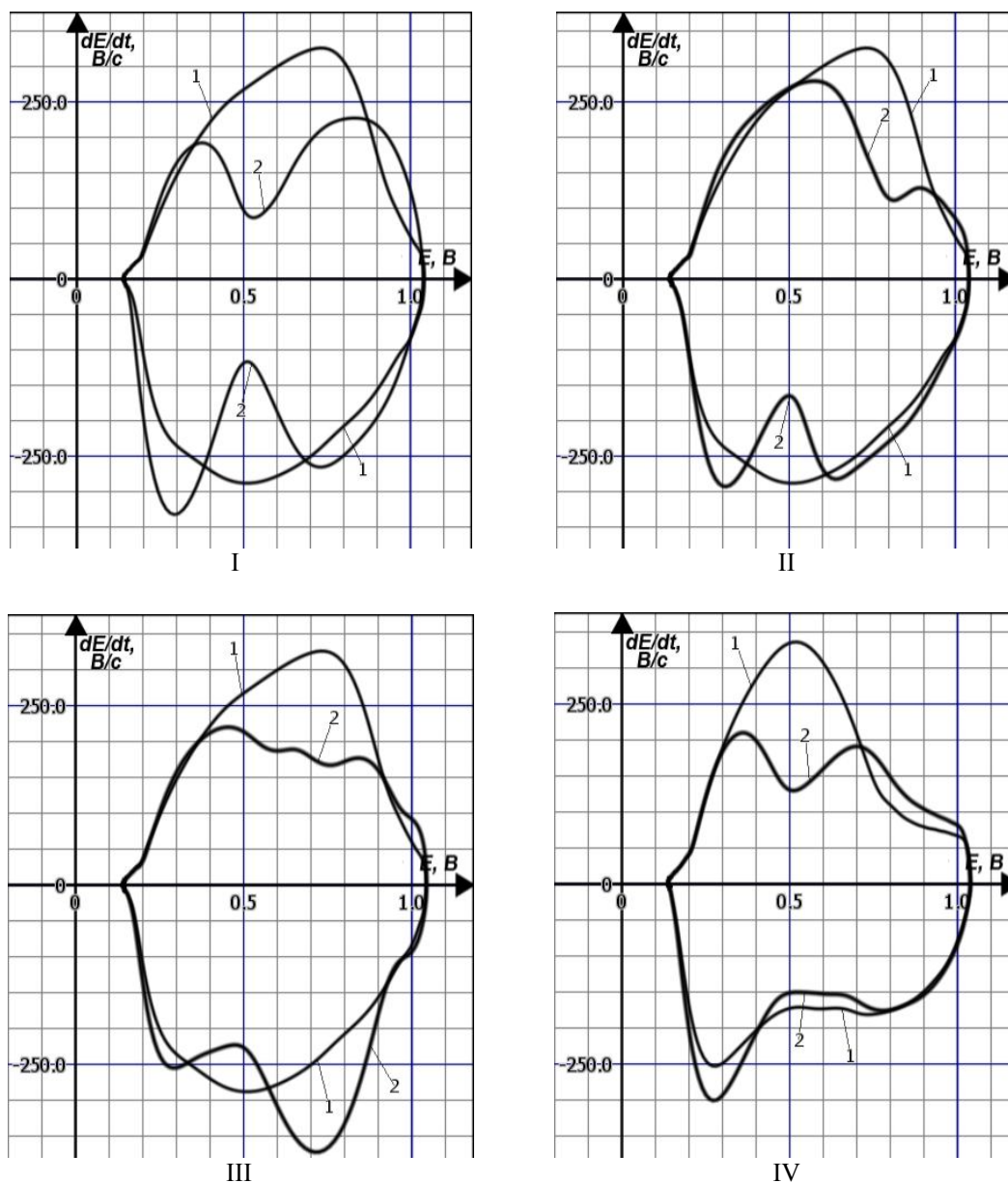
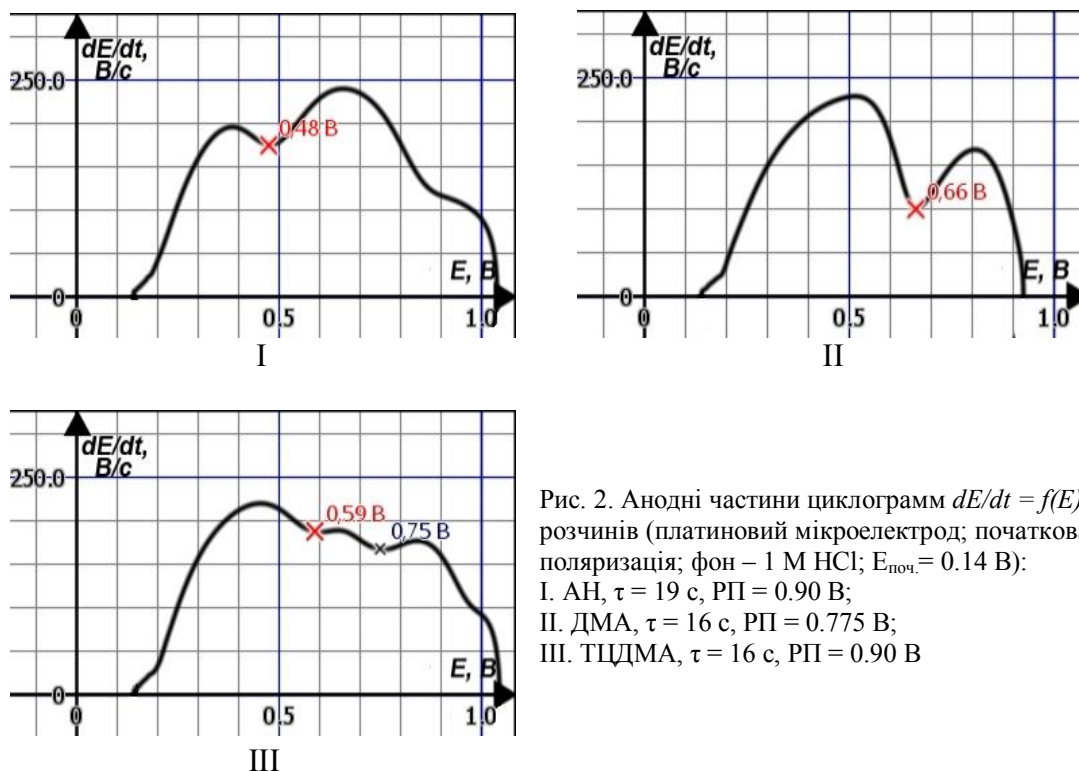
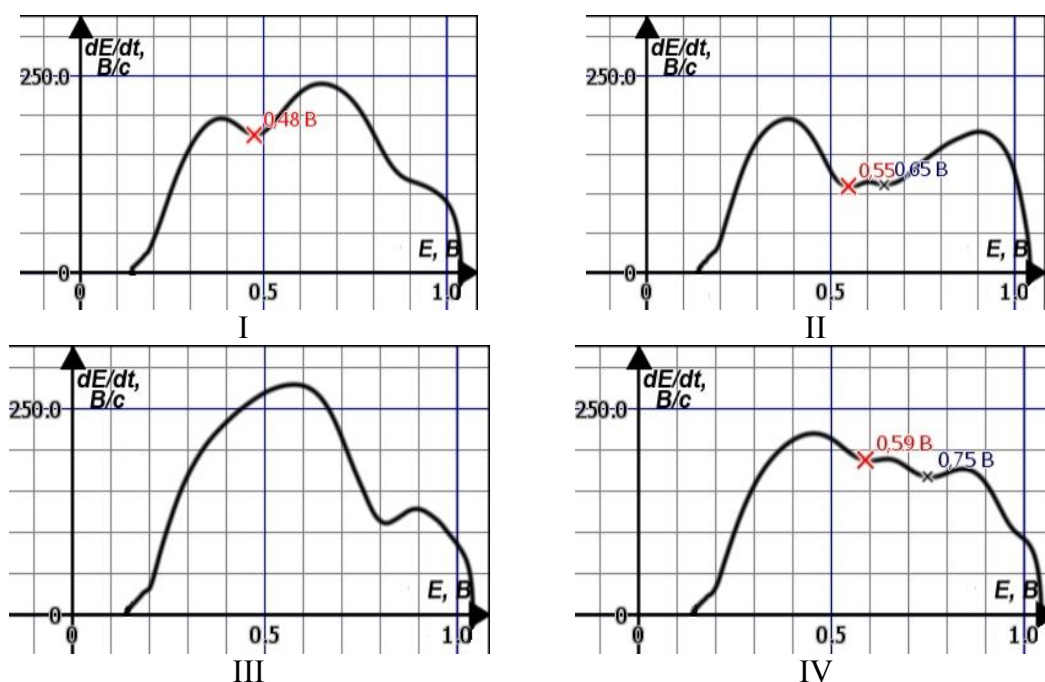


Рис. 1. Циклограми $dE/dt = f(E)$ розчинів амінів (2) (платиновий мікроелектрод; початкова анодна поляризація; $E_{\text{поч.}} = 0.14$ В; РП=0.90 В; τ (тривалість поляризації електрода) = 19 с; циклограми I, II, III – $5 \cdot 10^{-3}$ М розчини, відповідно АН, ДМА, ТЦДМА на фоні 1М НСІ (1); циклограма IV – $2 \cdot 10^{-3}$ М розчин ФАН на фоні 3.5 М H_2SO_4 (1))



На початку досліджень, присвячених вивченню електроокиснення органічних сполук, передбачалося, що цей процес є результатом дії атомарного кисню, який виділяється на аноді [7]. Пізніше була висунута гіпотеза, згідно якої основним діючим окисником є пероксид водню, який утворюється в результаті димеризації гідроксильних радикалів. Нині більш задовільним вважають пояснення, яке передбачає адсорбцію речовини на електроді, віддачу нею електронів з одночасною або попередньою її дегідратацією та утворенням відповідного радикалу, подальше перетворення якого обумовлене його реакційною здатністю [7].



При анодному окисненні органічної речовини можуть, також, певну роль виконувати оксиди, що утворюються на поверхні електрода. Найбільш детально вивчена поведінка платиногового електрода. Поляризований постійнострумовими електрохімічними методами платиновий електрод в розчинах, що містять кисень, фактично не має чистої поверхні, за виключенням порівняно вузької області потенціалів [6].

Системному дослідженню змін поверхні платиногового електрода, поляризованого в розчинах оксигеновмісних кислот (H_2SO_4 , HClO_4), з застосуванням постійнострумових методів, присвячені роботи [8, 9]. Автори вказують, що дослідники зрідка звертають увагу на те, що поверхня платиногового електрода може містити помітні і різні кількості підповерхневого кисню, який утворюється з адсорбованого під 1-2 шарами платини, і який впливає як на кінетику та механізм процесу електроокиснення, так і на відтворюваність поляризаційних кривих. Процедура електрохімічної активації (багатократне «циклювання» платиногового електрода) в діапазоні 0.05–1.35 В із швидкістю 50–500 мВ/с (навіть 50–300 мВ/с) забезпечує добру відтворюваність вольтамперограм, незважаючи на те, що «циклювання» потенціалу призводить до розвитку шорсткості поверхні і накопичення деякої кількості підповерхневого кисню. На нашу думку, це можна вважати певною стандартизацією умов попередньої підготовки електрода до вимірювань, так як за вищезазначених умов на електроді забезпечуються певні стаціонарні концентрації кисню.

В ХПКЗС кисень, який присутній в розчині, не дає власних ефектів на циклограмах, що пояснюють сповільненістю першої одноелектронної стадії відновлення молекул кисню, константа швидкості якої близька до $1 \cdot 10^{-3}$ см/с [10].

Перше дослідження процесу окиснення ариламінів методом вольтамперометрії на обертовому дисковому платиновому електроді у водних сульфатних розчинах в інтервалі $\text{pH} = 1-7$ присвячене окисненню аніліну [6, 7]. Електроокиснення є двохелектронним, починається при потенціалах менш позитивних, ніж потенціал виділення кисню. Продукту окиснення, який утворюється при послідовній димеризації по типу «голова-хвіст», приписують структуру октамера-емеральдіна. У цілому електроокиснення аніліну є процесом багатоступінчастим, який включає ряд проміжних стадій. Вважають, що, за певних умов, основним проміжним продуктом можуть бути амінофенол або *N*-феніл-*n*-фенілендіамін.

Якщо врахувати результати новіших досліджень [11], зокрема, що: первинними продуктами електродної реакції для ароматичних амінів є стабільні катіон-радикали і дикатіони, для вивчення яких були використані сучасні інструментальні методи і що для радикалів можливі реакції сполучення з утворенням бензидину, амінодифеніламіну і гідробензену з подальшим їх електроокисненням, і що механізм електроокиснення *N*-алкілпохідних аніліну в кислотних сульфатних розчинах на платиновому електроді передбачає утворення на 90–100 % *n*-бензохінону, і що електроокиснення води не заважає анодному окисненню аміна, то, на нашу думку, схему електроокиснення сульфатного розчину АН, наведену в [4], в дослідженні методом ХПКЗС, мабуть, можна зобразити тільки стадіями близькими до 1, 4, 5, 6, 7, 8, оскільки електрод при цьому поляризується малою густиною струму.

В даному дослідженні електрохімічних властивостей ариламінів вважали вартим обговорення особливості їх електроокиснення в кислотних, а саме хлоридних, водних розчинах, яку вбачаємо в тому, що при застосуванні ХПКЗС параметри циклограм $dE/dt = f(E)$ помітно змінюються зі збільшенням тривалості поляризації електрода. Тому доцільним є зіставлення параметрів циклограм розчину фону та розчину аміну: на момент появи характерного зубця (рис. 2); на момент утворення найглибших характерних зубців; на момент помітних змін числа характерних зубців при подальшій

поляризації електрода (рис. 3). Доцільність застосування хлоридних розчинів при початковій анодній поляризації платинові електрода (максимально до 1.04 В) вбачали в усуненні при цьому впливу на електроокиснення амінів анодно утвореного кисню. Нами було показано [4], що для кислотних та кислих хлоридних розчинів фону, на відміну від сульфатних, «киснева» область на анодній частині циклограм відсутня. Це спостерігається і на циклограмах амінів (рис.1).

При поясненні механізму електроокиснення аніліну врахували дані [7], які одержані при використанні постійнострумової вольтамперометрії. Автори відмічають, що швидкість електрохімічного процесу є складною функцією потенціалу електрода. Зокрема, наявність на вольтамперограмі двох гілок, віддалених одна від одної зоною потенціалів, де окиснювальний процес не проходить або послаблений, може служити основою наявності двох механізмів електрохімічного окиснення. Одна гілка лежить в області потенціалів менших, а друга – більших, ніж потенціал виділення кисню, різниця між якими становить більше 1.0 В. На циклограмах $dE/dt = f(E)$ різниця між потенціалами зубців (рис. 3) становить лише 0.1 В. Тому «роздвоєння» анодного зубця на циклограмах АН в даному дослідженні (рис. 3) не може, мабуть, вказувати на можливість двох механізмів його електроокиснення і потребує дещо іншої інтерпретації.

Рівність потенціала, що відповідає процесу електроокиснення на циклограмах для системи ГХ – БХ, і потенціала для другого анодного зубця на циклограмах АН не можна пояснити спряженням процесів електроокиснення АН і ГХ, який утворюється при відновленні БХ – одного із можливих продуктів електроокиснення АН [11], бо характерний анодний зубець для ГХ при поляризації електрода в розчині БХ має місце, якщо РП не більше за 0.60 В (рис. 4). Припущення, в даній роботі, щодо неможливості утворення БХ при дослідженні електроокиснення АН узгоджується з нашими висновками до дослідження методом ХПКЗС електроокиснення ГХ в кислотних хлоридних розчинах (рис. 5), а саме, що глибина зубця БХ на катодній частині циклограми має бути меншою за глибину відповідного зубця ГХ на анодній частині циклограми. Причиною цього вважаємо руйнування БХ за рахунок відомих хімічних перетворень його у водних розчинах мінеральних кислот при приєднанні до молекули БХ води та хлоридної кислоти [12]. Тож катодному відновленню піддається тільки частка, а саме хімічно не перетвореного, БХ.

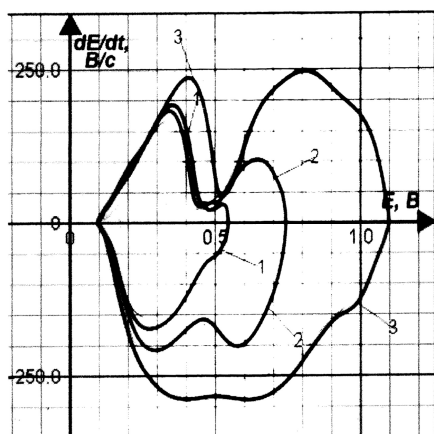


Рис. 4

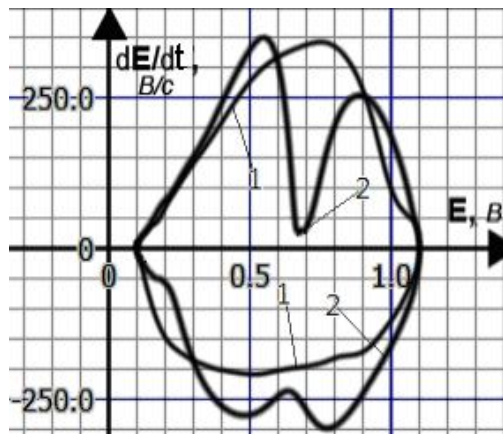


Рис. 5

Рис. 4. Циклограми $dE/dt = f(E)$ $8 \cdot 10^{-3}$ М розчину *n*-бензохінону (платиновий електрод; початкова анодна поляризація; фон 1 М НСl; $E_{\text{поч.}} = 0.1$ В; 1. РП = 0.44 В; 2. РП = 0.64 В; 3. РП = 1.00 В)

Рис. 5. Циклограми $dE/dt = f(E)$ $4 \cdot 10^{-3}$ М розчину гідрохінону (2) (платиновий мікроелектрод; початкова анодна поляризація, фон 1 М НСl (1); $E_{\text{поч.}} = 0.1$ В, РП = 1.0 В)

Два анодних зубці, які спостерігаються на циклограмах для АН і ТЦДМА мають різну динаміку, а саме для АН «роздвоєння» характерного зубця має місце після тривалої поляризації електрода, тоді як для ТЦДМА два зубці спостерігаються на початку поляризації. Тож вважаємо, що механізм анодних електродних процесів для АН і його похідних різний. Порівняно тривала подальша поляризація електрода зумовлює деформацію характерних циклограм всіх досліджуваних амінів (за формою наближаються до циклограм фону). Мабуть, це можна пояснити пасивацією поверхні електрода продуктами електродного процесу, зокрема полімерами [13], і, відповідно, зміною його каталітичних властивостей. Наявність на катодній частині циклограм АН, ДМА, ТЦДМА одного чіткого характерного зубця (рис. 1) при потенціалі 0.5 В вказує на енергетичну близькість процесу електровідновлення продуктів електроокиснення амінів. Що ж до електроокиснення АН, то перенапруга процесу при застосуванні ХПКЗС на 0.25 В менша, ніж у сульфатних розчинах.

З погляду на те, що для деяких ариламінів з'ясовано взаємозв'язок між електронною структурою їх молекул і напрямом анодних процесів [6], то ми, в даній роботі, теж почати вивчення такого взаємозв'язку з використанням квантово-хімічних розрахунків, а саме енергії ВЗМО, для молекул, досліджених ароматичних амінів, бо згідно теорії Купменса [14], величина енергії ВЗМО молекули, з протилежним знаком, є потенціалом іонізації її. Зі зменшенням потенціала іонізації відновні властивості молекули посилюються.

Розрахунки, які виконані із застосуванням методу самоузгодженого поля в наближенні РМ3 та функціонала густини (DFT) з базисним набором 6-311G(d,p) наведені в таблиці. Зіставлення енергій ВЗМО і потенціалів іонізації для молекул АН та його алкілпохідного, а саме ДМА, показує, що у ДМА відновні властивості більш виражені. Порівняння ж відновних властивостей цих амінів при зіставленні потенціалів характерних анодних зубців на циклограмах (для АН 0.44 В, для ДМА 0.66 В) показує, що відновні властивості сильніші у АН. Відсутність кореляції у наведених залежностях пояснюємо суттєвою зміною розподілу електронної густини в молекулі аміну, якщо вона знаходиться в потужному електричному полі на поверхні електрода.

Таблиця 1

Енергії ВЗМО та потенціали іонізації молекул АН та ДМА

Речовина	Метод самоузгодженого поля в наближенні РМ3		Теорія функціонала густини (DFT)	
	E (ВЗМО), eV	Потенціал іонізації, eV	E (ВЗМО), eV	Потенціал іонізації, eV
АН	-8.61	8.61	-5.61	5.61
ДМА	-8.46	8.46	-5.25	5.25

Висновки

Достатня інформативність циклограм $dE/dt = f(E)$ при застосуванні платинового мікроелектрода обумовила можливість доповнити та деталізувати уявлення про редокс-процеси в кислотних хлоридних розчинах аніліну та його похідних, зокрема, N,N-диметиланіліну і 4-тіоціано-N,N-диметиланіліну, а також в системі гідрохінон – *n*-бензохінон, які були одержані постійнострумовими класичними методами.

Показано, що до оптимальних умов одержання характерних циклограм, досліджених в роботі органічних ароматичних сполук, варто віднести застосування безоксигенових індиферентних електролітів, оскільки при цьому вдається уникнути впливу «кисневої» області потенціалів для платинового електрода.

Для зіставлення відновних властивостей молекул аніліну і N,N-диметиланіліну задіяне використання квантово-хімічних розрахунків енергії ВЗМО та величини потенціалів анодних зубців на характерних циклограмах $dE/dt = f(E)$ для процесу їх електроокиснення. Показано, що кореляція залежностей відсутня. Пояснюємо це суттєвою зміною розподілу електронної густини в молекулі аміні, якщо вона знаходиться в потужному електричному полі на поверхні електрода.

Список використаної літератури

1. Kalvoda R. 60 Years of Oscillographic Polarography and Its Contribution to Elektroanalytical Stripping Analysis / R. Kalvoda // Elektroanalysis. – 2002. – Vol. 14. – №7-8. – P. 469–472.
2. Gao H. Progress in oscillographic chronopotentiometry / H. Gao, H. Zhang, Y. Zhoy, X. Zheng, J. Zheng // Science in China. Ser. B. Chemistry. – 2005. – Vol. 48. – P. 1–8.
3. Рис Н. В. Гидродинамическая вольтамперометрия на микроэлектродах / Н. В. Рис, Р. Г. Комптон // Электрохимия. – 2008. – №4. – С. 397–419.
4. Білий О. В. Дослідження електроокиснення амінобензену на платиновому мікроелектроді хронопотенціометрією з контрольованим змінним струмом / О. В. Білий, Р. Л. Галаган, Н. Є. Карловська, Є. В. Глазков, О. П. Хомич // Вісн. Черк. Унів. Серія Хім. Науки. – Черкаси, 2013. – Вип. 14(267). – С. 108–118.
5. Галаган Р. Л. Про відтворюваність полярограм, одержаних методом хронопотенціометрії з контрольованим змінним струмом, при комп'ютерній їх реєстрації / Р. Л. Галаган, О. П. Хомич, О. А. Лут, Л. М. Біла, В. М. Бочарнікова, Н. Є. Карловська, Т. І. Нелень, О. В. Білий // Матеріали II MIEDZYNARODOWEJ NAUKOWE – PRAKTYCZNEJ KONFERENCJI «WYKSZTA CENIE I NAUKA BEZ GRANIC. – 2005». – Chema i chemiczne technologie. – Premishl. – Praga, 2005. – Т. 12. С. 56–64.
6. Органическая электрохимия / Под ред. Петросяна В. А., Феоктистова Л. Г. – М.: Химия, 1988. – Т.1. – С. 77, 450, 457.
7. Томилов А. П. Электрохимия органических соединений / А. П. Томилов, С. Г. Майрановский, М. Я. Фиошин, В. А. Смирнов. – Л.: Химия, 1968. – С. 314–316, 353–355.
8. Данилов А. И. Поверхносный и подповерхносный кислород на платине. Раствор 0.5 М H₂SO₄ / А. И. Данилов, Е. Б. Молодкина, Ю. М. Полукаров // Электрохимия. – 2004. – Т.40. – №6. – С. 667–679.
9. Савинова Д. В. Поверхносный и подповерхносный кислород на платине в растворе хлорной кислоты / Д. В. Савинова, Е. Б. Молодкина, А. М. Данилов, Ю. М. Полукаров // Электрохимия. – 2004. – Т. 40. – №7. – С. 779–783.
10. Гороховская В. И. Практикум по осцилополярографической полярографии / В. И. Гороховская, В. М. Гороховский. – М.: В. школа, 1973. – С. 94–99.
11. Lund H. Organic electrochemistry / H. Lund, O. Hammerich. – Newyork: Basel, 2001. – P. 471–499, 1147–1163.
12. Ластухін Ю. О. Органічна хімія / Ю. О. Ластухін, С. А. Воронов. – Львів: Центр Європи. – 2001. – С. 724.
13. Хомутов Н. Е. О механизме некоторых необратимых реакций электроокисления / Н. Е. Хомутов // Труды IV совещание по электрохимии. Изд. АН СССР. – 1959. – С. 292–298.
14. Кларк Т. Компьютерная химия. Практическое руководство по расчетам структуры и энергии молекулы / Т. Кларк, перевод с английского Коркина А. А., под ред. Матрюкова В. С., Панченко Ю. Н. – М.: Мир, 1990. – С. 383.

Одержано редакцією 10.01.2014

Прийнято до публікації 29.01.2014

Аннотация. Белый О. В., Галаган Р. Л., Карловская Н. Е., Глазков Е. В., Хомич О. П., Юрченко Т. С. Применение хронопотенциометрии с контролируемым синусоидальным током для исследования электрохимических свойств анилина и его производных. Некоторые из ароматических аминов служат модельными соединениями при проверке многих новых электрохимических методов и концепций современной электрохимии. В данной работе, исследуя электрохимические свойства ряда ароматических аминов хронопотенциометрией с контролируемым переменным током по варианту «скорость изменения – потенциала $dE/dt = f(E)$ »,

продолжили изучение перспективы использования еще недостаточно разработанного метода, в частности, для расширения и детализации представлений о механизме редокс-процессов на платиновом микроэлектроде, полученных широко применяемыми постоянноточковыми вольтамперометрическими методами. Поэтому исследование редокс-процессов в растворах аминов указанным методом остается актуальным.

Экспериментальная часть работы посвящена: получению циклограмм $dE/dt = f(E)$ анилина (АН), N-фениланилина (ФАН), N,N-диметиланилина (ДМА), 4-тиоциано-N,N-диметиланилина (ТЦДМА), гидрохинона (ГХ), p-бензохинона (БХ); учета влияния на параметры циклограмм аминов оксигенсодержащего и безоксигенового индифферентного электролита (фона); осмыслению механизма электродного процесса в кислотном хлоридном растворе амина. Кроме того, сопоставлены потенциалы процессов электроокисления исследуемых аминов с квантово-химической оценкой восстановительных свойств их молекул.

Ключевые слова: хронопотенциометрия, синусоидальный ток, ароматические амины.

Summary. Bilyy O. V., Galagan R. L., Karlovska N. E., Glazkov E. V., Khomich O. P., Yurchenko T. S. Application chronopotentiometry with controlled sinusoidal current for investigation of electrochemistry properties of aniline and its derivatives. Some of the aromatic amines are model compounds when testing many new methods and concepts modern electrochemistry. In this paper, exploring electrochemistry properties of some aromatic amines by chronopotentiometry with controlled alternating current for option «rate of change – potential $dE/dt = f(E)$ », continued to study the prospects of still insufficiently developed method, in particular, to expand and detail views of mechanism of redox processes on platinum mikroelectrode received widely used direct current voltametric methods. Therefore, the investigation of redox processes in solutions of amines by this method are relevant.

Experimental work is devoted: obtaining cyclogram $dE/dt = f(E)$ aniline (AN), N-phenylaniline (FAN), N,N-dimethylaniline (DMA), 4-thiocyano-N,N-dimethylaniline (TTSDMA) hydroquinone (GC), p-benzoquinone (BH); consideration influence on cyclogram parameters of oxygen-containing amines and without oxygen indifferent electrolyte (background); understanding the mechanism of the electrode process in an acidic chloride solution of the amine. In addition, compared of the potentials of electrooxidation processes of investigated amines with quantum-chemical evaluation of reducing properties of their molecules.

Keywords: chronopotentiometry, sinusoidal current, aromatic amines.

УДК 371.13:54(07)

А. К. Грабовий

НАВЧАЛЬНО-МЕТОДИЧНИЙ КОМПЛЕКТ З МЕТОДИКИ ВИКЛАДАННЯ ХІМІЇ В ПРОФЕСІЙНО-МЕТОДИЧНИЙ ПІДГОТОВЦІ МАЙБУТНІХ ВЧИТЕЛІВ ХІМІЇ

У статті розглядаються концептуальні засади створення навчально-методичного комплексу з методики викладання хімії та його використання в професійно-методичній підготовці майбутніх вчителів хімії.

Навчально-методичний комплект (НМК) з предмета розглядається як набір друкованих засобів навчання, які реалізують зміст навчальних програм і органічно

взаємозв'язані між собою і використовуються для успішного розв'язання навчальних завдань, досягнення очікуваних результатів навчання.

НМК з методики викладання хімії має такі компоненти: навчальна програма, посібник з методики викладання хімії, навчально-методичний комплекс з дисципліни, збірник тестових завдань, навчально-методичні посібники з техніки і методики хімічного експерименту, навчально-методичний посібник з методики розв'язування розрахункових задач з хімії.

Виокремлено концептуальні засади створення НМК з методики викладання хімії, які передбачають: 1) забезпечення відповідності змісту НМК цільовому призначенню кожної його складової; 2) достатність, точність та повнота наукової інформації для всіх його складових; 3) логічну послідовність, переконливість і дохідливість для студентів змісту, рубрикації та ілюстративного матеріалу; 4) оптимальність обсягу текстової частини та позатекстових компонентів; 5) надання студентам можливості для самоосвіти та самоконтролю; 6) дотримання диференційованого підходу під час добору та виконання пізнавальних завдань.

Педагогічний експеримент підтвердив ефективність та доцільність розробленого НМК з дисципліни «Методика викладання хімії».

Ключові слова: *методика викладання хімії, навчально-методичний комплект, компоненти комплекту, концептуальні засади створення НМК, професійно-методична підготовка майбутніх вчителів хімії, особистісний конструкт пізнавальної діяльності студента.*

Вступ

Інтеграція України до світового співтовариства ставить нові вимоги до формування і розвитку особистості, що є необхідною умовою досягнення успіху на цьому шляху. Сьогодення вимагає перебудови, що стосується не лише методів і форм роботи, але й самого змісту викладання у сучасному вищому навчальному закладі: методів, засобів, принципів, підходів до навчання та пізнання дійсності. Все це потребує розробки якісно нового навчально-методичного забезпечення процесу засвоєння предметних знань.

Це, на наш погляд, актуалізує потребу в наукових дослідженнях підготовки вчителів до майбутньої професійно-педагогічної діяльності. У цьому контексті особливої значущості набувають наукові пошуки, предметом яких є створення та використання навчально-методичних комплектів (НМК).

Аналіз літературних джерел засвідчує, що різні аспекти професійно-методичної підготовки майбутніх вчителів хімії досліджували В. В. Арестенко, Л. В. Бурчак, П. Д. Васильєва, І. В. Горєва, Т. С. Іваха, О. В. Іващенко, Н. І. Лукашова, Н. А. Прибора, М. М. Шалашова, М. А. Шаталов та інші. Дослідники розглядали питання щодо підготовки майбутніх вчителів хімії до використання інформаційних технологій на уроках хімії, до організації та проведення шкільного хімічного експерименту, підготовки майбутніх вчителів хімії до розв'язання розрахункових задач, до організації позакласної роботи з хімії, питання професійно-методичної підготовки на основі проблемно-інтегративного підходу, на основі синергетичної ідеї самоорганізації, вимірювання хімічних компетенцій студентів вищих педагогічних закладів, формування дослідницьких компетенцій майбутніх вчителів хімії, використання історичного надбання вітчизняної методики викладання хімії. Водночас проблема створення та використання навчально-методичного комплекту з методики викладання хімії вивчена недостатньо і потребує подальших досліджень.

Мета даного дослідження полягає у висвітленні науково-теоретичних засад створення та використання навчально-методичного комплекту з методики викладання хімії у професійно-методичній підготовці майбутніх вчителів хімії.

Методика дослідження

Проблема створення та використання навчально-методичних комплектів активно обговорюється в методичній літературі [1–4], є об'єктом наукових досліджень [5] і стосується загальноосвітніх навчальних закладів.

Аналіз педагогічної літератури показав, що під навчально-методичним комплектом часто розуміють навчально-методичний комплекс. Ми розрізняємо ці поняття і не вважаємо їх синонімами. За тлумачним словником, «комплекс – це сукупність предметів, пристроїв, програм, явищ, дій, які становлять одне ціле» [6, с.561].

За С. Г. Шаповаленком [7, с.185], комплекс – це оптимальна множина взаємозв'язаних між собою засобів навчання, необхідних для вивчення даного питання програми.

Практика доводить, що засоби навчання добирають у комплекс, враховуючи особливості пізнавальної діяльності учнів, методики навчання даного питання теми. Компоненти комплексу функціонально зв'язані між собою змістом та методикою викладання, вони не повторюють один одного, підсилюючи педагогічну взаємодію. Засоби навчання, що входять до складу комплексу, можуть мати різне дидактичне призначення – для вивчення нового матеріалу, його вдосконалення та контролю.

Ми вважаємо, що поняття «навчально-методичний комплекс» набагато ширше, і комплексом є, наприклад, кабінет хімії загальноосвітніх навчальних закладів, до якого входять: 1) документація щодо організації кабінету хімії, безпеки життєдіяльності учнів; 2) навчально-наочні посібники; 3) хімічні реактиви, прилади та матеріали; 4) друковані посібники та посібники на електронних носіях для учнів; 5) методичні посібники і матеріали для учителів; 6) сучасні технічні засоби навчання. Такої самої думки дотримуються О. А. Грабецький та Т. С. Назарова [8].

В Енциклопедії освіти зазначається, що «навчально-методичний комплекс – педагогічне об'єднання, система організації навчально-виховної діяльності, в основі якої органічна єдність і взаємозв'язок викладання, учіння і виховання спрямовані на досягнення освітніх цілей» [9, с.539].

Водночас А. А. Киверялг і А. А. Таррасте [1, с.64] вважають, що система навчальних посібників, які органічно взаємозв'язані між собою і слугують успішному розв'язанню навчально-виховних завдань сучасної школи – це навчально-методичний комплекс. Такої ж думки дотримується і Г. І. Лернер [2]. Ми вважаємо, що означення вчених ближче до поняття «навчально-методичний комплект». Такої самої думки дотримуються Н. Ю. Матяш [3], О. Г. Ярошенко [4].

Далі ми будемо застосовувати і розглядати поняття «комплект». Ми знову звернулися до тлумачного словника, в якому написано, що «комплект – це повний набір предметів, які становлять щось ціле або мають однакове призначення (наприклад, навчальне призначення)» [6, с.561].

За нашим робочим означенням, навчально-методичний комплект з предмета (НМК) – це достатній для реалізації змісту навчальних програм набір друкованих засобів навчання, які органічно взаємопов'язані між собою і слугують для успішного розв'язання навчальних завдань, досягненню очікуваних результатів навчання.

Нами розроблено навчально-методичний комплект з дисципліни «Методика викладання хімії». Будь-який НМК має певну структуру [3, с.14; 4, с.15].

Нами виокремлено такі компонентні НМК з методики навчання хімії: навчальна програма, підручник з методики викладання хімії, навчально-методичний комплекс з дисципліни, збірник тестових завдань, навчально-методичні посібники з техніки і методики хімічного експерименту, з методики розв'язування розрахункових задач з хімії.

Розробляючи НМК з методики викладання хімії, ми враховували вимоги щодо створення навчально-методичних комплектів [4, с.15]. Такими вимогами є: 1) знання

змісту шкільного предмету; 2) володіння методикою навчання; 3) обізнаність з психологічними особливостями учнів та студентів; 4) забезпечення функціональної цілісності; 6) оптимальність за обсягом; 7) доступність та зрозумілість у використанні; 8) забезпечення індивідуалізації навчання і стимулювання пізнавальних інтересів студентів; 9) наявність досвіду підручникотворення.

Зазначене взято нами за концептуальну основу створення НМК з дисципліни «Методика викладання хімії» і дало змогу обґрунтувати засади створення НМК: 1) забезпечення відповідності змісту НМК цільовому призначенню кожної його складової; 2) достатність, точність та повнота наукової інформації для всіх його складових; 3) логічна послідовність, переконливість і дохідливість для студентів змісту, рубрикацій та ілюстративного матеріалу; 4) оптимальність обсягу текстової частини та позатекстових компонентів; 5) надання студентам можливості самоосвіти та самоконтролю; 6) дотримання диференційованого підходу під час добору та виконання пізнавальних завдань.

Створений з дотриманням дидактичних принципів НМК з дисципліни «Методика викладання хімії» слугує кожному студенту орієнтиром у побудові власного конструкта пізнавальної діяльності. Науковий термін «конструкт» більш відомий як психологічний, аніж педагогічний. Його використовують для позначення знанневих (когнітивних) шаблонів, які людина сама собі створює, щоб потім досягти їх у реальній діяльності.

Психологічний словник [10, с.201] трактує конструкт як оцінну систему, яка використовується індивідом для класифікації різних об'єктів життєвого простору. Конструкти, що їх використовує людина, впливають на адекватність та сприйняття дійсності. Отже, їх можна трактувати як інтелектуальну вісь, за допомоги якої людина розуміє та оцінює те, з чим має справу. З огляду на це, можемо зазначити, що особистісний конспект пізнавальної діяльності студента – це змодельована ним власна навчальна траєкторія, успішний рух якою підтримується навчально-методичним забезпеченням, до якого належить і НМК.

З дотриманням зазначених вище засад було створено НМК з дисципліни «Методика викладання хімії».

В ієрархічному аспекті НМК з методики викладання хімії бере початок з програми навчальної дисципліни [11]. Навчальна програма – це науково обґрунтована форма вираження змісту, структури та обсягу конкретної навчальної дисципліни, зокрема з методики викладання хімії. Структурні елементи програми: пояснювальна записка, змістова частина, рекомендована література.

Пояснювальна записка висвітлює мету, зміст, структуру дисципліни. Змістова частина включає структуровані знання з методики викладання шкільного курсу хімії: перелік модулів, змістових модулів.

Ядром НМК з методики викладання хімії є підручник [12]. Підручник з методики викладання хімії – це навчальна книга, яка моделює зміст методичних знань, умінь і навичок та діяльність викладача, що забезпечує навчальну діяльність суб'єктів учіння. В посібнику в узагальненому вигляді висвітлені питання методики викладання шкільного курсу хімії з урахуванням вдосконалених програм та підручників з хімії для загальноосвітніх навчальних закладів. В посібнику використані сучасні дидактичні концепції змістового узагальнення, поетапного формування основних хімічних понять та розумових дій учнів, проблемно-розвивального та особистісно орієнтованого навчання тощо.

Зміст підручника максимально спрямований на особистість студента: на самостійне здобування ним методичних знань та вмінь, формування умінь працювати з тестами різних форм, формування предметних компетенцій.

Апарат організації засвоєння сформульований через систему завдань, що складаються з двох функціонально орієнтованих блоків: навчальні та контрольні блоки. Ці завдання розміщені після відповідних розділів. Навчальні завдання передбачають методичні аналізи тем шкільного курсу хімії, складання тематичних планів вивчення тем, складання конспектів уроків різних типів, диференційованих завдань, розв'язування та складання розрахункових задач шкільного курсу хімії.

Посібник «Методика викладання хімії: навчально-методичний комплекс дисципліни» [13] розкриває організацію навчального процесу з дисципліни «Методика викладання хімії». Планування практикуму проведено на основі модульної організації навчання: модуль 1. Матеріальна база навчання хімії у загальноосвітній школі; модуль 2. Техніка та методика шкільного хімічного експерименту; модуль 3. Методика вивчення тем шкільного курсу хімії. Кожний модуль забезпечується методичними матеріалами.

Самостійна робота студентів пов'язана із вивченням актуальних питань методики навчання хімії, ознайомлення із методикою використання хімічного експерименту на уроках і позакласних занять з хімії, із різними видами освітніх технологій, пов'язаних з хімічним експериментом, методикою розв'язування ускладнених та олімпіадних задач з хімії.

Індивідуальна робота студентів пов'язана з методикою і технікою демонстраційного хімічного експерименту (за темами шкільного курсу хімії). Розроблений проект студент захищають у формі мультимедійної презентації.

Розроблена нами методика організації та проведення лабораторних занять базується на посиленні принципу професійного спрямування навчального процесу з методики викладання хімії. Професійне спрямування навчального процесу передбачає таку організацію навчання, за якої студенти здійснюють діяльність, адекватну професійній діяльності вчителя хімії загальноосвітніх навчальних закладів. В основу формування професійних умінь та навичок майбутніх вчителів хімії покладено діяльнісний підхід. Серед видів діяльності виділяється головна: планування, підготовка, проведення, аналіз уроку з хімії. У зв'язку з цим до практикуму включено завдання щодо складання тематичних планів, планів та конспектів уроків з хімії тощо.

Формування професійних умінь проводиться паралельно, в поєднанні з теоретичним вивченням методики конкретних тем шкільного курсу хімії.

Суть паралельного методу формування професійних вмінь та навичок полягає в тому, що на кожному занятті обговорюється одна з тем шкільного курсу хімії. Аналіз проводиться за планом. Потім детально обговорюється один з уроків теми. Після обговорення уроку виконується експеримент, розглядається методика вивчення вузлових питань теми, розв'язуються розрахункові та експериментальні задачі тощо. При цьому використовуються ігрові методи навчання: моделювання та проведення уроків різних типів.

Рейтинг студентів з навчальної дисципліни «Методика викладання хімії» визначається за результатами поточного, проміжного та підсумкового контролю на основі критеріїв оцінювання навчальних досягнень студентів. Рейтинг виражається в балах. Для зручності порівняння рейтинг розраховується, як правило, за 100-бальною системою. Для переведення рейтингу в 4-бальне оцінювання використовується відповідна шкала. В процесі проведення поточного та підсумкового контролю використовується посібник «Методика викладання хімії. Опорні конспект. Тестові завдання» [14].

Формування вмінь і навичок майбутніх вчителів хімії розв'язувати та складати розрахункові задачі з хімії сприяє посібник «Методика розв'язування розрахункових задач з хімії» [15]. У посібнику розглянуто методику розв'язування основних типів

розрахункових задач з хімії, зміст яких орієнтований на шкільну програму. Даються рекомендації щодо розв'язування задач підвищеної складності, які можуть бути використані під час ведення курсів професійного вивчення хімії, факультативів, позакласних занять. У посібнику пропонуються зразки розв'язування типових задач, задачі для самостійного розв'язування.

Складниками НМК з дисципліни «Методика викладання хімії» є посібники з техніки і методики хімічного експерименту в загальноосвітніх навчальних закладах [16–21].

У посібнику «Лабораторно-практичні заняття з органічної хімії» [16] описані методика і техніка виконання лабораторних дослідів, практичних робіт з органічної хімії на уроках, факультативах, гурткових заняттях.

У посібнику «Використання засобів навчання на уроках хімії» [17] описується методика організації і проведення демонстраційного експерименту, лабораторних дослідів, практичних робіт, розв'язування експериментальних задач з хімії в загальноосвітніх навчальних закладах.

Посібник «Методика і техніка демонстраційного експерименту у загальноосвітніх навчальних закладах» [18] висвітлює методику організації та проведення демонстраційного хімічного експерименту. Демонстраційний експеримент описано в трьох аспектах: обладнання, техніка, методика проведення експерименту. Досліди описані за темами шкільної програми, де немає профільності.

У посібнику «Експеримент на позакласних заняттях з хімії» [19] описана методика організації гурткових занять з хімії в загальноосвітніх навчальних закладах у формі лабораторного практикуму «За сторінками шкільного підручника з хімії». Описана техніка експерименту із загальної, неорганічної та органічної хімії, досліди з цікавої хімії.

Методичний посібник «Хімічний експеримент і освітні технології у загальноосвітніх навчальних закладах» [20] висвітлює один із напрямів удосконалення хімічного експерименту в загальноосвітніх навчальних закладах на основі нової філософії освіти – технологічність експерименту. В посібнику описані групові лабораторні досліди, навчально-дослідні завдання, алгоритми розв'язування типових експериментальних задач, тести, диктанти, ігри, задачі-малюнки з хімічного експерименту, хімічний експеримент ужиткового характеру.

У науково-методичному посібнику «Демонстраційний хімічний експеримент у 12-річній школі» [21] описано методику і техніку експерименту відповідно до курсу хімії рівня стандарту. Методика експерименту передбачає посилення його історичного спрямування.

Результати дослідження та їх обговорення

Наступний етап наукового дослідження передбачав з'ясування ефективності розробленої методики підготовки майбутніх вчителів хімії – посилення самостійної роботи студентів та професійного спрямування навчального процесу з дисципліни «Методика викладання хімії».

Організовуючи дослідження, ми виходили з того, що за системою знань та професійних умінь, якими майбутні вчителі опановують у процесі навчання, можна робити висновок про ефективність підготовки фахівців з освіти. Окрім того враховували й те, що у методичних дослідженнях може бути застосований експеримент з малою вибіркою учасників, що становить не менше 24 осіб, оскільки за положеннями математичної статистики після цього числа дані, що співставляють, починають повторюватися [22, с.64].

З огляду на це нами було організовано формувальний експеримент, мета якого полягала у: 1) втіленні у навчально-виховний процес розробленої експериментальної методики навчання хімії; 2) перевірці її ефективності й доцільності; 3) визначенні впливу розробленої методики на рівень знань та умінь студентів із фахової методики, що визначає професійну компетентність майбутніх учителів хімії.

В дослідженні використали метод контрольних та експериментальних груп [17, с.189]. В якості експериментальних груп виступили студенти IV курсу ННІ природничих наук Черкаського національного університету імені Богдана Хмельницького, спеціальності «Хімія», а контрольних груп – студенти IV курсу природничо-географічного факультету Ніжинського державного університету імені Миколи Гоголя спеціальності «Хімія». Дослідження проводили протягом 3-х років, починаючи з 2009 року, методом одиничної подібності [17, с.187].

В контрольних групах також було модульне планування вивчення дисципліни «Методика викладання хімії». Лабораторні заняття передбачали моделювання професійно-методичної діяльності вчителя хімії: зміст та побудова шкільного курсу хімії, техніка і методика шкільного хімічного експерименту, методика розв'язання розрахункових та експериментальних задач з хімії, контроль результатів навчання хімії, засоби навчання хімії, методика підготовки уроків з хімії, методика вивчення теоретичних питань шкільного курсу хімії, методика формування основних понять шкільного курсу хімії.

На підготовчому етапі формувального експерименту, коли визначили конкретні групи студентів, що братимуть у ньому участь, враховувалась кількісна та якісна характеристика груп, аби приблизно вони були однаковими за показниками навчованості та рівня успішності з хімічних дисциплін. Розрахунок проводиться за формулою [23, с.25]:

$$K = \frac{(5a + 4b + 3c + 2d) - 2m \cdot n}{3m \cdot n} 100\%,$$

де K – коефіцієнт рівня знань; a – кількість «5», b – кількість «4», c – кількість «3», d – кількість «2», m – кількість предметів, n – кількість студентів.

Динаміка формування у студентів методичних знань і вмінь, усвідомленості їх важливості для майбутньої професійної діяльності після закінчення вишу, що складає основу професійної компетентності вчителя, відстежувалися нами протягом цього формувального експерименту за результатами різноманітних форм моніторингу: усні відповіді, контрольні роботи, тестовий контроль. Найвизначальнішими у перевірці педагогічної ефективності експериментальної методики стали результати виконаної студентами комплексної контрольної роботи, яка була проведена на завершення формувального експерименту після вивчення курсу «Методика виконання хімії». Комплексна контрольна робота мала за мету оцінити рівень теоретичної підготовки студентів з методики викладання хімії та сформованість професійно-методичних умінь і навичок, окреслених у кваліфікаційній характеристиці вчителя хімії.

Підсумкову комплексну контрольну роботу виконували студенти як контрольних, так і експериментальних груп.

У процесі дослідження визначено такі основні критерії та показники, за якими перевірялась педагогічна ефективність розробленої методики: 1) навчальні досягнення (рівень – низький, середній, достатній, високий); 2) мотивація навчання (індекс задоволеності професією).

У формувальному експерименті здійснено перевірку ефективності експериментальної методики шляхом визначення одного з параметрів якості навчання, а саме – рівня засвоєння навчальної дисципліни та сформованості професійного уміння трансформувати набуті знання у шкільну практику.

Використовувалась рівнева класифікація засвоєння знань, запропонована В. Ф. Паламарчук [24, с.65] відповідно з якою виокремлюють: 1) перший рівень – репродуктивний – відтворення знань без важливих змін відносно сприймання (відтворення фактів, означень, правил і т.ін.); 2) другий рівень – рівень стандартних ситуацій, оперування знаннями в стандартних умовах (за зразком, правилом, стандартом); 3) третій рівень – аналітико-синтетичний (уміння аналізувати, синтезувати, узагальнювати); 4) четвертий рівень – творчий – це уміння застосовувати знання в змінених умовах.

Комплексна контрольна робота включала комплексні завдання, виконання яких вимагало від студентів знань, засвоєних на різних рівнях. Виконання першого завдання вимагало як відтворення знань, так і оперування знаннями в стандартних умовах. Друге завдання потребувало виявлення умінь аналізувати, синтезувати та узагальнювати, третє – вимагало умінь застосовувати знання у змінених умовах. Залежно від цього і складності у завданнях і була визначена певна кількість балів за їх виконання. У сумі вони складали 12 балів і розподілялися таким чином: 1 завдання – 3 бали; 2 завдання – 4 бали; 3 завдання – 5 балів.

Ураховуючи досвід наукових доробок щодо оцінювання навчальних досягнень студентів, ми визначали відсоток повноти виконання завдань студентами, відповідно до кожного рівня сформованості знань і вмінь. Бали, які одержав кожен студент, переводили у відсотки для встановлення коефіцієнта засвоєння (K):

$$K = \frac{B_{\text{практ.}}}{B_{\text{теор.}}} \cdot 100\%,$$

де $B_{\text{практ.}}$ – кількість балів, які студент практично одержав за виконання контрольної роботи; $B_{\text{теор.}}$ – максимально можлива кількість балів.

Одержаний коефіцієнт засвоєння знань та вмінь співвідносили з чотирма рівнями навчальних досягнень студентів: низьким, середнім, достатнім і високим. Якщо:

- студент набрав 0–3 бали, це відповідало низькому рівню засвоєних знань (відсоток виконання комплексних завдань не більше 25%);
- студент набрав від 4 до 6 балів, це відповідало середньому рівню знань (відсоток виконання комплексних завдань – від 26% до 50%);
- студент набрав від 7 до 10 балів, це відповідало достатньому рівню знань (від 5% до 84%);
- студент набрав від 11 до 12 балів, це відповідало високому рівню знань (відсоток виконання комплексних завдань – від 85% до 100%).

Отримані результати експерименту подано в табл. 1.

Таблиця 1

Рівень засвоєння методичних знань і вмінь студентами-хіміками
за результатами завершального обстеження формульовального експерименту

Категорії → Групи ↓	Рівні засвоєння знань і вмінь			
	Низький	Середній	Достатній	Високий
Контрольні ($n = 112$, 100%)	8	40	36	28
	7	36	32	25
Експериментальні ($n = 116$; 100%)	–	16	36	64
	–	14	31	55

Аналіз таблиці 1 свідчить про такі результати формульовального експерименту:

1. За умов експериментального навчання студентами майбутніми вчителями хімії досягнуто вищий рівень знань і вмінь з методики викладання хімії у порівнянні зі

студентами, що навчання за альтернативною методикою. Так, в експериментальних групах кількість студентів з високим рівнем засвоєння методичних знань і вмінь складає 56%, а в контрольних – 25%.

2. Водночас 36% студентів контрольних груп засвоїли фахову методику на середньому рівні, в той самий час як цей показник для експериментальних груп складає лише 14%.

3. Якщо в експериментальних групах відсутні студенти з низьким рівнем методичних знань та вмінь, то в контрольних групах цей показник дорівнює 7% від загального числа студентів.

Вищі результати навчання за експериментальною методикою ми пов'язуємо із посиленням професійного спрямування навчальних знань, посиленням самостійної роботи студентів на основі навчально-методичного комплексу з дисципліни «Методика викладання хімії». Посилення самостійної роботи студентів сприяє підвищенню особистісного конструкта пізнавальної діяльності, а відповідно і зростанню методичних знань, вмінь.

Таким чином, результати діагностики завдання студентами – майбутніми вчителями хімії методичних знань і умінь, встановлені наприкінці формульовального експерименту, свідчать про значну ефективність експериментальної методики. Тому запропоновану методику можна впроваджувати в навчальний процес ВНЗ, де здійснюють підготовку вчителів хімії.

Достовірність результатів педагогічного дослідження ми перевірили через обчислення показника істотності відмінностей коефіцієнтів варіації (V_a) [23]. Якщо цей показник є більшим за 3, вважається, що відмінності є історичними, а отже, висновки про залежність результатів є достовірними. Для визначення цього показника обчислювали [17, с.195-196; 23, с. 20-25]: 1) середнє арифметичне значення $\bar{X}_a$; 2) загальна дисперсія S^2 ; 3) середнє квадратичне відхилення S ; 4) коефіцієнт варіації V_a ; 5) істотність відмінностей коефіцієнтів варіації t .

Для обчислення середнього арифметичного значення результатів аналізу ми умовно визначали кількість балів для рівнів засвоєння методичних знань і вмінь: для низького – 2 бали, для середнього – 3 бали, для достатнього – 4 бали, для високого – 5 балів.

Таким чином, **середнє арифметичне значення** для формульовального етапу дослідження становить:

а) для контрольної групи:

$$\bar{X}_a = \frac{(8 \cdot 2) + (40 \cdot 3) + (36 \cdot 4) + (28 \cdot 5)}{112} = \frac{420}{112} = 3.75;$$

б) для експериментальної групи:

$$\bar{X}_a = \frac{(16 \cdot 3) + (36 \cdot 4) + (64 \cdot 5)}{116} = \frac{512}{116} = 4.41;$$

Загальна дисперсія вибірки для згрупованих варіантів формульовального етапу дослідження становить:

а) для контрольної групи:

$$S^2 = \frac{8(2 - 3.75)^2 + 40(3 - 3.75)^2 + 36(4 - 3.75)^2 + 28(5 - 3.75)^2}{112} = \frac{93}{112} = 0.83;$$

б) для експериментальної групи:

$$S^2 = \frac{16(3 - 4.41)^2 + 36(4 - 4.41)^2 + 64(5 - 4.41)^2 + 28(5 - 3.75)^2}{116} = \frac{60.1396}{116} = 0.52;$$

Відповідно **середнє квадратичне відхилення** становить:

а) для контрольної групи – 0.91;

б) для експериментальної групи – 0.72.

Значення **коефіцієнтів варіації**:

а) для контрольної групи:

$$V_a = \frac{0.91}{3.75} \cdot 100\% = 24\%;$$

б) для експериментальної групи:

$$V_a = \frac{0.72}{4.41} \cdot 100\% = 16\%.$$

Істотність відмінностей коефіцієнтів варіації становить:

$$t = \frac{24 - 16}{\sqrt{\frac{24^2}{2 \cdot 112} + \frac{16^2}{2 \cdot 116}}} = \frac{8}{1.97} = 4.17.$$

Зведені дані статистичної обробки результатів формувального експерименту подані в табл. 2.

Таблиця 2

Дані статистичної обробки результатів формувального експерименту для рівнів засвоєння методичних знань і умінь

Показники Групи	$\bar{X}$	S^2	S	$V_a, (\%)$	t
Контрольні	3.75	0.83	0.91	24	4.17
Експериментальні	4.41	0.52	0.72	16	

Дані таблиці 2 показують, що показник істотності відмінностей коефіцієнтів варіацій складає $4.17 > 3$, який підтверджує, що відмінності є істотними, а отже, висновки про результати педагогічного дослідження є достовірними.

Як провідний критерій оцінки ставлення студентів до обраної професії використовувався загальний індекс задоволення професією, який визначався за методикою Н. В. Кузьміної [25, с.60-61]. Для одержання необхідних даних використовувався метод анкетування.

Студентом пропонували відповісти на таке запитання анкети: «Як Ви ставитесь до обраної професії?»

1) професія дуже подобається; 2) скоріше подобається, ніж не подобається; 3) байдуже; 4) скоріше не подобається, ніж подобається; 5) не можу визначитись».

Аналіз та обробка анкетного матеріалу дозволяла, в першу чергу, визначити розподіл студентів за ступенем задоволення обраною професією, який може бути різний і якому звичайно надаються чисельні значення від +1 до -1, а саме: максимум задоволення професійного (+1), задоволення (+0.5), невизначене і байдуже ставлення до професії (0), незадоволення (-0.5), максимум незадоволення професією (-1). Загальний індекс задоволення професією [I] для певної групи студентів розраховувався за формулою:

$$I = \frac{a \cdot (+1) + b \cdot (+0.5) + c \cdot (0) + d \cdot (-0.5) + k \cdot (-1)}{n},$$

де n – загальна кількість опитаних; a – максимально задоволених; b – задоволених; c – байдужих; d – незадоволених; k – максимально незадоволених; $n = a + b + c + d + k$.

Індекс задоволення професією студентів контрольної групи:

$$I_k = \frac{52(+1) + 32(+0.5) + 8(0) + 10(-0.5) + 10(-1)}{112} = \frac{53}{112} = 0.47.$$

Індекс задоволення професією студентів експериментальної групи:

$$I_e = \frac{66(+1) + 38(+0.5) + 6(0) + 2(-0.5) + 4(-1)}{116} = \frac{80}{116} = 0.69.$$

Вищі показники сформованості педагогічних знань та умінь у студентів експериментальних груп плідно вплинули й на їх умотивованість обраною професією. Так значення індекса задоволення професією для студентів експериментальних груп дорівнює 0.69, що засвідчує задоволення зробленим вибором професії переважного числа студентів цих груп. Для студентів контрольних груп значення індексу задоволення професією дорівнює 0.47, що ілюструє задоволення професією менш ніж половини студентів контрольних груп. Нестійкі інтереси до педагогічної праці виявляли, насамперед, студенти контрольних груп, що мали середній та низький рівень сформованості педагогічних умінь, оскільки це викликало невпевненість у своїх силах та здібностях, і як наслідок, невдоволеність зробленим вибором професії.

Обговорюючи одержані результати, відзначимо, посилення професійного спрямування навчального процесу з дисципліни «Методика викладання хімії» дозволило студентом експериментальних груп чіткіше, рельєфніше побачити багатогранність процесу викладання хімії, сприяло успішному формуванню у студентів педагогічних умінь, а також підвищенню їх мотивації зробленим вибором професії вчителя хімії.

Свою користь довів і магістральний шлях оволодіння студентами методичними знаннями та вміннями – самостійна робота студентів, яка сприяла поетапному формуванню педагогічних умінь студентів, їх професійно-особистісних якостей, педагогічного мислення, інтересу до обраної професії.

Висновки

Таким чином, маючи різнопланове дидактичне призначення, схарактеризований НМК з методики викладання хімії дозволяє організовувати різні види пізнавальної діяльності студентів, удосконалює навчальний процес з дисципліни «Методика викладання хімії». Систематичне використання НМК робить навчальний процес наочним, доступним, а формування методичних знань і умінь – ефективним. З огляду на це, створення та використання НМК є дидактично обґрунтованим та методично доцільним, він сприяє формуванню у студентів особистого конструкта навчальної діяльності.

Список використаної літератури

1. Киверялг А. А. Учебный комплекс по трудовой и профессиональной подготовке / А. А. Киверялг, А. А. Таррасте // Проблемы школьного учебника. – Вып. 12. – М.: Просвещение, 1983. – С. 62–79.
2. Лернер Г. И. Роль учебно-методического комплекса в формировании универсальных учебных действий на уроках биологии / Г. И. Лернер // Биология в shk. – 2010. – №6. – С. 25–31.
3. Матяш Н. Навчально-методичний комплект у системі навчання біології в 9 класі / Надія Матяш // Біологія і хімія в shk. – 2011. – №5. – С. 13–18.
4. Ярошенко О. Навчально-методичний комплект в особистісному навчанні хімії / Ольга Ярошенко // Біологія і хімія в shk. – 2011. – №1. – С. 15–17.
5. Савчин М. М. Дидактичні засади розробки навчально-методичного комплексу з курсу хімії основної школи: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. пед. наук: спец. 13.00.02 «Теорія та методика навчання (хімія)» / М. М. Савчин. – К., 2005. – 18 с.
6. Великий тлумачний словник сучасної української мови / Уклад. і голов. ред. В. Т. Бусел. – К.; Ірпін: ВТФ «Перун», 2005. – 1728 с.
7. Шаповаленко С. Г. Школьное оборудование и кабинетная система / С. Г. Шаповаленко // Вопросы школоведения. Под ред. М. И. Кондакова, П. В. Зимина. – М.: Просвещение, 1982. – С. 183–189.
8. Грабевский А. А. Кабинет химии: Пособие для учителей / А. А. Грабевский, Т. С. Назарова. – М.: Просвещение, 1983. – 176 с.

9. Енциклопедія освіти / Академія пед. наук України; головний ред. В. Г. Кремень. – К.: Юрінком Інтер, 2008. – 1040 с.
10. Шапар В. Б. Психологічний словник. / В. Б. Шапар – Х.: Прапор, 2004. – 640 с.
11. Шкільний курс хімії та методика його викладання : Навчальна програма / Укладач А. К. Грабовий. – Черкаси: Редакційно-видавничий відділ Черкаського державного університету ім. Б. Хмельницького, 2000. – 30 с.
12. Грабовий А. К. Шкільний курс хімії та методика його викладання: Навчальний посібник для студентів вищих навчальних закладів / А. К. Грабовий. – Черкаси: Вид. від. ЧНУ ім. Б. Хмельницького, 2005. – 476 с.
13. Грабовий А. К. Методика викладання хімії: навчально-методичний комплекс дисципліни: Навчально-методичний посібник для студентів вищих навчальних закладів / А. К. Грабовий – Черкаси: Вид. від. ЧНУ імені Богдана Хмельницького, 2009. – 131 с.
14. Грабовий А. К. Методика викладання хімії. Опорні конспекти. Тестові завдання: Навчальний посібник для студентів вищих навчальних закладів / А. К. Грабовий. – Черкаси: Вид. від. ЧНУ ім. Б. Хмельницького, 2010. – 300 с.
15. Грабовий А. К. Методика розв'язування розрахункових задач з хімії: посібник для вчителів / А. К. Грабовий. – Черкаси: Відлуння-Плюс, 2004. – 216 с.
16. Боечко Ф. Ф. Лабораторно-практичні заняття з органічної хімії: Посібник для вчителя / Ф. Ф. Боечко, В. М. Найдан, А. К. Грабовий – К.: Рад. шк., 1984. – 160 с.
17. Найдан В. М. Використання засобів навчання на уроках хімії: Посібник для вчителів / В. М. Найдан, А. К. Грабовий. – К.: Рад. шк., 1988. – 218 с.
18. Грабовий А. К. Методика і техніка демонстраційного хімічного експерименту у загальноосвітніх навчальних закладах. Посібник для вчителів / А. К. Грабовий. – Черкаси: Вертикаль, 2006. – 144 с.
19. Грабовий А. К. Експеримент на позакласних заняттях з хімії у загальноосвітніх навчальних закладах: Посібник для студентів та вчителів / А. К. Грабовий. – Черкаси: Вид. від. ЧНУ ім. Б. Хмельницького, 2008. – 324 с.
20. Грабовий А. К. Хімічний експеримент і освітні технології у загальноосвітніх закладах: Методичний посібник для вчителів / А. К. Грабовий. – Черкаси: Вид. від. ЧНУ ім. Б. Хмельницького, 2008. – 196 с.
21. Грабовий А. К. Демонстраційний хімічний експеримент у 12-річній школі: Науково-методичний посібник для студентів та вчителів хімії / А. К. Грабовий. – Черкаси: Вид. від. ЧНУ ім. Б. Хмельницького, 2009. – 228 с.
22. Штульман Э. А. Специфика методичного эксперимента / Э. А. Штульман // Советская педагогика, 1998. – №3. – С. 61–65.
23. Новиков Д. А. Статистические методы в педагогических исследованиях (типовые случаи) / Д. А. Новиков. – М.: МЗ-Пресс, 2004. – 67 с.
24. Паламарчук В. Ф. Школа учит мыслить: пособие для учителей / В. Ф. Паламарчук. – М.: Просвещение, 1987. – 208 с.
25. Кузьмина Н. В. Методы исследования педагогической деятельности / Н. В. Кузьмина. – Л.: Изд-во ЛГУ, 1970. – 114 с.

Одержано редакцією 16.12.2013

Прийнято до публікації 30.01.2014

Аннотация. *Грабовый А. К. Учебно-методический комплект по методике преподавания химии в профессионально-методической подготовке будущих учителей химии. В статье рассматриваются концептуальные основы создания учебно-методического комплекта по методике преподавания химии и его использования в профессионально-методической подготовке будущих учителей химии.*

Учебно-методический комплект (УМК) по предмету рассматривается как набор печатных средств обучения, которые реализуют содержание учебных программ и органически взаимосвязаны между собой и используются для успешного решения учебных заданий, достижения ожидаемых результатов обучения.

УМК по методике преподавания химии имеет такие компоненты: учебная программа, пособие по методике преподавания химии, учебно-методический комплекс по дисциплине, сборник тестовых заданий, учебно-методические пособия, по технике и методике химического эксперимента, учебно-методическое пособие по методике решения расчетных задач по химии.

Выделено концептуальные основы создания УМК по методике преподавания химии, которые предусматривают: 1) обеспечение соответствия содержания УМК целевому назначению каждой его составляющей; 2) достаточность, точность и полнота научной информации, для всех его составляющих; 3) логическая последовательность, убедительность и доходчивость для студентов содержания, рубрики и иллюстративного материала; 4) оптимальность объёма текстовой части и внетекстовых компонентов; 5) наличие у студентов возможностей для самообразования и самоконтроля; 6) соблюдение дифференцированного подхода во время подбора и выполнения познавательных заданий.

Разработанный УМК по дисциплине «Методика преподавания химии» является для каждого студента ориентиром в построении личностного конструкта познавательной деятельности.

Разработанная методика организации и проведения лабораторных занятий базируется на усилении принципа профессионального усиления учебного процесса по методике преподавания химии. Профессиональная направленность учебного процесса предусматривает деятельность студентов, адекватную профессиональной деятельности учителя химии общеобразовательных учебных заведений.

Формирование профессиональных умений и навыков осуществляется параллельно, в сочетании с теоретическим изучением методики конкретных тем школьного курса химии.

Формирующий эксперимент учитывал особенности методических исследований с малой выборкой участников. Формирующий эксперимент предусматривал внедрения в учебный процесс разработанной методики изучения дисциплины «Методика преподавания химии» и проверку ее эффективности и целесообразности. В качестве показателей эффективности разработанной методики использованы: 1) учебные достижения (уровни – низкий, средний, достаточный, высокий); 2) мотивация обучения (индекс удовлетворенности профессией). Результаты педагогического эксперимента подтвердили значительную эффективность экспериментальной методики, эффективность и целесообразность разработанного УМК по дисциплине «Методика преподавания химии».

Ключевые слова: методика преподавания химии; учебно-методический комплект; компоненты комплекта; концептуальные основы создания УМК; профессионально-методическая подготовка будущих учителей химии; личностный конструкт познавательной деятельности студента.

Summary. *Graboviy A. K. Education-methodical complete set for the teaching of chemistry in the professional and methodical training of future teachers of chemistry. The article reveals opportunities of a teaching complete set for the teaching of chemistry in the professional and methodical training of future chemistry teachers.*

In this paper we are considering the education-methodical complete set (EMCS) on the subject as a set of printed trainings that realize the curriculum content and are organically interconnected; they are also used for the successful solution of education problems, the expected learning outcomes.

The EMCS for the teaching of chemistry has such components: curriculum; textbook on teaching chemistry training complex discipline; a collection of tests; training manuals on the methodology and technique of chemical experiment; textbook solutions calculated by the method of chemical tasks.

The study singled out such a conceptual basis for the creation of the EMCS: 1) to ensure that the content of the EMCS purpose of each of its component, and 2) the adequacy, accuracy and completeness of scientific information for all of its components, and 3) a logical sequence, concision and clarity of content for students, and categorisation illustrative

material, and 4) the optimum volume of the body text and extra-textual components, and 5) provide students with opportunities for self-education and self-control, and 6) compliance with a differentiated approach to the selection of cognitive tasks.

Pedagogical experiment confirmed the effectiveness and appropriateness of the discipline developed in the EMCS "Methods of teaching chemistry".

Keywords: *educational-methodical set; methods of teaching of chemistry; components of set; professional and methodical preparation; the conceptual basis for the creation of EMCS; preparation of future teachers of chemistry; personal designer cognate activity of the students.*

УДК 546.65'56'

Ю. А. Шафорост, С. А. Неділько, І. В. Фесич

СИНТЕЗ ТА ТЕРМОГРАВІМЕТРИЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ СПОЛУК НА ОСНОВІ $R\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$

Твердофазним методом синтезовано керамічні матеріали складу $R\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ (де $R = \text{Y, La, Eu, Gd}$). Проведено термогравіметричне дослідження шихти, що відповідає складу сполук $R\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ (де $R = \text{Y, La, Eu, Gd}$). Показано, що температури, при яких відбуваються втрати маси для всіх зразків різні, але природа їх однакова. Показано, що при нагріванні шихти для всіх досліджуваних складів спостерігається перша втрата маси: при температурі від 100 °C до 400 °C, яка відповідає за втрату конституційної води, друга в інтервалі 420–600 °C – відповідає за виділення вуглекислого газу внаслідок взаємодії барій карбонату з оксидами рідкісноземельних металів та міді. Екзотермічний максимум, який можна було б віднести до ефекту кристалізації сполук, на кривих ДТА всіх досліджуваних зразків спостерігається в межах 915–930 °C. Зміна маси практично закінчується при 930–950 °C.

Рентгенографічні дослідження свідчать, що синтезовані зразки $R\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ (де $R = \text{Y, La, Gd, Eu}$) кераміки є гомогенними та повністю відповідають фазі 124.

Визначені параметри кристалічних ґраток матеріалів складу $R\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$. Зміна параметрів кристалічної ґратки для даного типу зразків майже не відбувається.

Досліджено електропровідність синтезованих зразків. Проведені дослідження показали, що температура переходу до надпровідного стану при температурі вище 77 K спостерігається майже для всіх $R\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$, критична температура переходу в надпровідний стан $T_c > 90 \text{ K}$.

Ключові слова: *високотемпературна надпровідність, рідкісноземельні елементи, критична температура, термогравіметрія, рентгенофазовий аналіз.*

Вступ

Високотемпературні надпровідні матеріали складу $R\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ (де $R = \text{Y}$ та рідкісноземельні елементи (РЗЕ)) знайшли своє практичне використання в техніці, електроніці та різноманітних технологічних процесах [1, 2]. Однак в літературі описуються переважно методи синтезу, структура та властивості $R\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, тому дослідження зразків $R\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$, як одні із найбільш перспективних класів оксидних матеріалів із структурно-чутливими властивостями є цікавими об'єктами як для фундаментального так і для прикладного дослідження.

Надпровідну фазу $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ (Y124) було вперше відкрито як частину дефекту в тонких плівках $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ та одразу було визначено як надпровідник із $T_c = 80$ К. Ця сполука мала кращу термічну стабільність порівняно із $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$. Її відносно низька температура переходу в надпровідний стан (80 К) підвищувалася до 90 К при частковому заміщенні атомів ітрію кальцієм.

Кристали $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ характеризуються точною стехіометрією та відсутністю дефектів за кисневими вакансіями, які характерні для кристалів з не повністю заповненим електронним шаром та відсутністю парних зв'язків. Кристали $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ характеризуються проміжними анізотропними параметрами між Y123 та Bi2212. Результати досліджень засвідчують, що це може бути пов'язано з додатковим пінінговим механізмом в $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ при температурі нижче 40 К [3, 4].

Початкова багатокомпонентність надпровідних оксидних ВТНП систем, що складаються із чотирьох і більше складових, в тому числі кисню, ускладнює досягнення стехіометричного складу і достатньої гомогенності вихідного продукту.

Визначенню термодинамічних властивостей багатокомпонентної системи зазвичай передують синтез основних фаз, їх ідентифікація за кристалохімічними параметрами загартованих зразків, термографічні, термогравіметричні і інші динамічні дослідження, які дають можливість одержати загальні уявлення про розташування фазових полів на діаграмі стану і дозволяють вибрати необхідні умови для подальшого вивчення рівноважних властивостей системи. Основною причиною невдач одержання таких сполук є сильний вплив на склад і властивості кераміки навколишнього газового середовища, взаємодія її з парами води, вуглекислим газом, з матеріалом тиглів, підкладок. Часто невідтворюваність результатів є наслідком неповноти перетворення початкових речовин при синтезі або неоднорідності зразків через неправильний режим відпалу [5].

Об'єкт та мета дослідження

Метою даної роботи було знаходження оптимального способу синтезу сполук складу $\text{RBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ (де R – Y, La, Gd, Eu) і дослідження їхніх фізико-хімічних властивостей.

Одержання однофазного купрату складу $\text{RBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ (де R – Y, La, Eu, Gd) з високими і відтворюваними надпровідними властивостями потребує достатньо складних умов синтезу. Для того, щоб синтезувати ВТНП сполуки із даною структурою і властивостями необхідно встановити фактори, що визначають реакційну здатність твердого тіла. Для дослідження кінетики утворення фаз складу $\text{RBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ (де R – Y, La, Eu, Gd) використовували термогравіметричний метод аналізу. Цей метод аналізу, тобто метод термічного аналізу, засновано на реєстрації зміни маси зразка в залежності від температури. Експериментально одержувана крива залежності зміни маси від температури (так звана термогравіметрична крива або термограма) дозволяє судити про термостабільність і склад зразка на початковому стані, про термостабільність і склад речовин, що утворюються на проміжних стадіях процесу і про склад залишку, якщо такий є. Цей метод є ефективним в тому випадку, коли зразок виділяє леткі речовини в результаті різних хімічних і фізичних процесів.

Термогравіметричні дослідження шихти проводили на дериватографі MOM Q-1000 в інтервалі температур 20–975 °С при швидкості нагрівання 5 °С на хвилину, охолодження самочинне, наважка зразків – 200±20 мг.

Серії зразків було синтезовано твердофазним методом [6-8]. Як вихідні речовини для синтезу зразків $\text{RBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ (де R – Y, La, Eu, Gd) були взяті порошки BaCO_3 , CuO та оксиди рідкісноземельних елементів. Вміст катіонів рідкісноземельних елементів та міді визначали методом прямого комплексонометричного титрування [9],

вміст Ba^{2+} -іонів гравіметричним методом [9]. Компоненти змішували, розтирали та прожарювали протягом 20 годин при температурі $900^{\circ}C$ для розкладу карбонатів з проміжним перетиранням через 5 годин. Наявність карбонатів металів контролювали методом ІЧ-спектроскопії. Потім зразки знову перетирали, пресували в таблетки та прожарювали протягом 50 годин при температурі $920^{\circ}C$. Для дослідження процесу утворення фаз складу $RBa_2Cu_4O_8$ (де R – Y, La, Eu, Gd) вихідні речовини змішували у стехіометричному співвідношенні, суміш ретельно перетирали в агатовій ступці. Підготовлені зразки піддавалися термогравіметричним дослідженням на дериватографі MOM Q-1000.

ІЧ-спектри поглинання продуктів відпалювання записували на спектрофотометрі UR-10 в області $1200-1800\text{ см}^{-1}$ в таблетках з KBr.

Рентгенографічні дослідження зразків R124 проведено на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-7 в автоматичному дискретному режимі з кроком сканування 0.1° , $Fe_{K\alpha}$ випромінювання з Mn-фільтром. Подальші розрахунки одержаних спектрів (віднесення дифрактограм, розрахунок та уточнення параметрів кристалічної ґратки) проводили на ПК, використовуючи програми Match, FullProf, X-ray та Difwin. При ідентифікації фаз використовували базу даних Міжнародного комітету порошкових дифракційних стандартів (JCPDS PDF-2).

Результати та їх обговорення

Для обґрунтування температурного режиму синтезу нами були проведені термогравіметричні дослідження шихти складу $RBa_2Cu_4O_8$ (де R – Y, La, Eu, Gd). Як приклад на рис.1 представлена термограма шихти, що відповідає фазі $GdBa_2Cu_4O_8$. Вивчення утворення фази $GdBa_2Cu_4O_8$ (Gd124) методом термічного аналізу на дериватографі MOM показало наявність на дериватограмі три втрати маси. На першій стадії, яка відповідає температурному інтервалу $100-150^{\circ}C$, відбувається видалення адсорбованої, хімічно незв'язаної та кристалізаційної води. Втрата маси в інтервалі $280-400^{\circ}C$ свідчить про більш вагому втрату H_2O .

При температурі $420-550^{\circ}C$ проходить процес часткового розкладу карбонату із виділенням CO_2 в результаті розкладу барій карбонату при його взаємодії з іншими компонентами суміші. Причому, в інтервалі температур $100-400^{\circ}C$ спостерігаються два ендоефекти, один сильний ендоефект при температурі $100^{\circ}C$, який відповідає виділенню адсорбованої ($100-150^{\circ}C$) та маленький – відповідає виділенню кристалізаційної води при температурі $280^{\circ}C$.

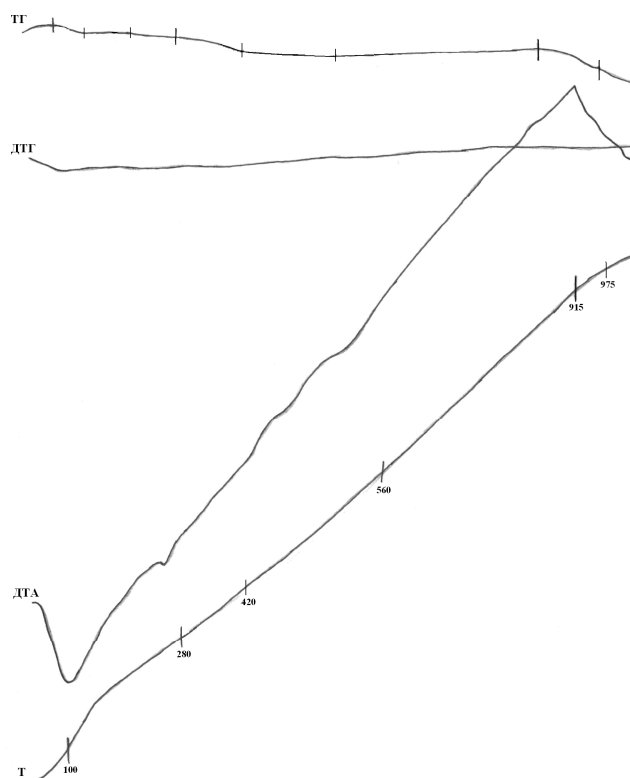


Рис. 1. Термограма шихти, що відповідає складу фази $GdBa_2Cu_4O_8$

Після виділення CO_2 в результаті розкладу барій карбонату видимих змін на термограмі не спостерігається до температури 900°C .

При подальшому нагріванні починається втрата його маси. При 915°C спостерігаємо екзотермічний максимум, який можна було б віднести до ефекту кристалізації сполук. Ці ефекти спостерігаються при нагріванні всіх досліджуваних реакційних сумішей.

При подальшому нагріванні спостерігається подальша втрата маси, що може бути пов'язано з перитектичним плавленням синтезованої фази $\text{GdBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$.

Термогравіметричне дослідження синтезу ВТНП шихти, що відповідає складу Gd_{124} показало, що незначна зміна маси відбувається вже при 100°C , а більш видима в інтервалі $280\text{--}400^\circ\text{C}$, що свідчить про більш вагому втрату H_2O . Наступна зміна маси продукту на дериватограмі вже спостерігається при температурі 420°C і закінчується при 550°C . Можна зробити висновок, що саме в цей проміжок часу, в результаті розкладу барій карбонату відбулося виділення карбон(IV) оксиду.

Проведені термогравіметричні дослідження шихти зразків складу $\text{RBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ (де $\text{R} = \text{Y, La, Gd, Eu}$) показали, що всі вони мають один і той вигляд. Температури, при яких відбуваються втрати маси для всіх зразків, різні, але природа їх однакова. При нагріванні шихти спостерігається зменшення маси, яке пов'язане як з втратою конституційної води, так і з втратою карбон(IV) оксиду внаслідок взаємодії барій карбонату з оксидами рідкісноземельних металів та купруму. Екзотермічний максимум, який можна було б віднести до ефекту кристалізації сполук, на кривих ДТА всіх досліджуваних зразків спостерігається в межах $915\text{--}930^\circ\text{C}$. Ці ефекти спостерігаються при нагріванні всіх досліджуваних зразків. Таким чином, виходячи з результатів термогравіметричного дослідження для синтезу сполук R_{124} , попередньо нами обрана температура 920°C .

Рентгенографічні дослідження свідчать, що синтезовані зразки $\text{RBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ (де $\text{R} = \text{Y, La, Gd, Eu}$) кераміки, є гомогенними та повністю відповідають фазі 124. За даними рентгенофазового аналізу були розраховані параметри кристалічних ґраток. В табл. 1 наведені значення параметрів елементарної комірки для сполук складу R_{124} .

Таблиця 1

Параметри кристалічної ґратки сполук складу $\text{RBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$
(де $\text{R} = \text{Y, La, Gd, Eu}$)

Склад	Параметри кристалічних ґраток			
	a , нм	b , нм	c , нм	V , нм ³
$\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$	0.3832(3)	0.3852(4)	2.710(2)	0.401(9)
$\text{LaBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$	0.3854(1)	0.3874(2)	2.710(2)	0.402(3)
$\text{EuBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$	0.3908(2)	0.3891(1)	2.671(2)	0.406(4)
$\text{GdBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$	0.3908(2)	0.3825(3)	2.716(1)	0.407(4)

Зміна параметрів кристалічної ґратки для даного типу зразків майже не відбувається, вона знаходиться в межах похибки експерименту.

Вимірювання резистивних властивостей показало, що всі однофазні зразки $\text{RBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ проявляли властивості високотемпературних надпровідників. Проведені дослідження показали, що температура переходу до надпровідного стану при температурі вище 77 K спостерігається майже для всіх $\text{RBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$, критична температура переходу в надпровідний стан $T_c > 90\text{ K}$.

Висновки

Твердофазним методом синтезовано керамічні матеріали складу $\text{RBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ (де $R = \text{Y, La, Eu, Gd}$). Рентгенографічні дослідження свідчать, що синтезовані зразки $\text{RBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ (де $R = \text{Y, La, Gd, Eu}$) кераміки, є гомогенними та повністю відповідають фазі 124. Проведено термогравіметричне дослідження шихти, що відповідає складу сполук $\text{RBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ (де $R = \text{Y, La, Eu, Gd}$). Показано, що температури, при яких відбуваються втрати маси для всіх зразків різні, але природа їх однакова. Показано, що при нагріванні шихти для всіх досліджуваних складів спостерігається перша втрата маси при температурі від 100°C до 400°C , яка відповідає втраті конституційної води, а друга в інтервалі $420\text{--}600^\circ\text{C}$ – відповідає за виділення вуглекислого газу внаслідок взаємодії барій карбонату з оксидами рідкісноземельних металів та міді. Екзотермічний максимум, який можна було б віднести до ефекту кристалізації сполук, на кривих ДТА всіх досліджуваних зразків спостерігається в межах $915\text{--}930^\circ\text{C}$. Зміна маси практично закінчується при $930\text{--}950^\circ\text{C}$.

Визначені параметри кристалічних ґраток матеріалів складу $\text{RBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$. Зміна параметрів кристалічної ґратки для даного типу зразків майже не відбувається.

Досліджено електропровідність синтезованих зразків. Проведені дослідження показали, що температура переходу до надпровідного стану при температурі вище 77 K спостерігається майже для всіх $\text{RBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$, критична температура переходу в надпровідний стан $T_c > 90\text{ K}$.

Список використаної літератури

1. Qiu X. G. Vortex melting and decoupling transitions in $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ single crystals / X. G. Qiu, V. V. Moshchalkov, Y. Bruyseraeder, J. Karpinski, Y. Segawa // *Physica C*. – 2000. – P. 1057-1058.
2. Максимов Е. Г. О возможных механизмах высокотемпературной сверхпроводимости / Е. Г. Максимов, Е. Г. Долгов // *УФН*. – 2007. – Т. 177. – С. 21-37.
3. Matsui H. Fabrication and characterization of Y124 wires / H. Matsui, H.G. Zheng, S. Tanaka, M. Suzuki, T. Hoshino // *Physica C*. – 1997. – P. 2565-2566.
4. Bednorz J. G. Possible high T_c superconductivity in the Ba-La-Cu-O system / J. G. Bednorz, K. A. Muller // *Z. Phys. B*. – 1986. – Vol. 64, N 2. – P. 189-193.
5. Неділько С. А. Високотемпературна надпровідність: монографія / С. А. Неділько, О. Г. Дзязько, М. А. Зеленько. – К.: Видавничо-поліграфічний центр «Київський університет», 2010. – С. 45-80.
6. Rama Rao G. V. Thermoanalytical investigation of the formation of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$ / G. V. Rama Rao, P. V. Sivaprasad, R. K. Singh Raman, S. Venkadesan, S. L. Mannan, U. V. Varadaraju // *Thermochimica Acta*. – 1993. – Vol. 230, №15. – P. 207-223.
7. Киселев А. А. Высокотемпературная сверхпроводимость. Фундаментальные и прикладные исследования / А. А. Киселев. – Л.: Машиностроение. – 1990. – Вып. 1. – 686 с.
8. Третьяков Ю. Д. Химические принципы получения металлооксидных сверхпроводников / Ю. Д. Третьяков, Е. А. Гудилин // *Успехи химии*. – 2000. – Т. 69, № 1. – С. 1-34.
9. Можяев А. П. Методы синтеза высокотемпературных сверхпроводников / А. П. Можяев, В. И. Першин, В. П. Шабатин // *ЖВХО им. Д. И. Менделеева*. – 1989. – Т. XXXIV, № 4. – С. 504-508.
10. Шарло Г. Методы аналитической химии / Г. Шарло; пер. с франц. – М.: Химия. – 1965. – 972 с.

Одержано редакцією 04.02.2014

Прийнято до публікації 18.02.2014

Аннотация. Шафорост Ю. А., Недилько С. А., Фесич И. В. Синтез и термогравиметрическое исследование соединений на основе $\text{RBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$. Твердофазным методом синтезированы керамические материалы состава $\text{RBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ (где $R = \text{Y, La, Eu, Gd}$). Проведены термогравиметрические исследования шихты, которая соответствует составу соединений $\text{RBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ (где $R = \text{Y, La, Eu, Gd}$). Показано, что температуры, при которых происходят потери массы для всех образцов разные, но природа их одинакова. Показано, что при нагревании шихты для

всех исследуемых составов наблюдается первая потеря массы при температуре от 100 °C до 400 °C, которая отвечает за потерю конституционной воды, вторая в интервале 420–600 °C – отвечает за выделение углекислого газа в результате взаимодействия барий карбоната с оксидами редкоземельных металлов и меди. Экзотермический максимум, который можно было бы отнести к эффекту кристаллизации соединений, на кривых ДТА всех исследуемых образцов наблюдается в пределах 915–930 °C. Изменение массы практически заканчивается при 930–950 °C.

Рентгенографические исследования свидетельствуют, что синтезированные образцы $\text{RBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ (где R – Y, La, Gd, Eu) керамики, являются гомогенными и полностью соответствуют фазе 124.

Определены параметры кристаллических решеток материалов состава $\text{RBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$. Изменение параметров кристаллической решетки для данного типа образцов почти не происходит.

Исследована электропроводность синтезированных образцов. Проведенные исследования показали, что температура перехода к сверхпроводящему состоянию при температуре выше 77 K наблюдается почти для всех $\text{RBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$, критическая температура перехода в сверхпроводящее состояние $T_c > 90$ K.

Ключевые слова: высокотемпературная сверхпроводимость, редкоземельные элементы, критическая температура, термогравиметрия, рентгенофазовый анализ.

Summary. Shaforost Yu. A., Nedilko S. A., Fesych I. V. **Synthesis and thermogravimetric study of the $\text{RBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ -based compounds.** The ceramic materials of the following composition $\text{RBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ (where R is Y, La, Eu, and Gd) have been synthesized by the solid phase method. The thermogravimetric study of a blend of the following composition $\text{RBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ (where R is Y, La, Eu, and Gd) has been performed. It has been shown that temperatures, which cause a loss of mass are different for all the samples despite the same nature of the latter. It has been ascertained that the heating of the blend leads to the first loss of mass, which takes place in the temperature range 100–400 °C; this is responsible for the constitutional water loss. The second loss of mass occurs at 420–600 °C and leads to carbon dioxide a loss due to reaction of barium carbonate and oxides of rare earth metals and copper. A maximum exothermic peak, which can be ascribed to the effect of crystallization, has been observed on the DTA curves within the temperature range of 915–930 °C. The mass change is almost complete at the temperature from 930 up to 950 °C.

X-ray studies suggest that the synthesized ceramic samples of $\text{RBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ (where R is Y, La, Eu, and Gd) are homogeneous ones and completely correspond to the phase 124.

The crystal lattice parameters of the $\text{RBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ -based materials have been determined. The variation of the lattice parameters for this type samples is almost absent.

Electrical conductivity of the synthesized samples has been studied. The obtained results suggest that the superconducting transition temperature above 77 K is observed almost for all the $\text{RBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ samples; the superconducting critical temperature (T_c) is higher than 90 K.

Keywords: high-temperature superconductivity, rare earth elements, critical temperature, thermogravimetry, roentgen phase analysis.

УДК 546.73 + 546.26-022.532 + 544.723

В. А. Литвин, Я. Д. Король, Л. П. Шепетун,
Р. Л. Галаган, П. С. Яремов, В. Г. ІльїнПІРОЛІЗ СИНТЕТИЧНОГО КОБАЛЬТ(ІІ) ФУЛЬВАТУ ЯК СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ
КОБАЛЬТ-КАРБОНОВОГО НАНОКОМПОЗИТУ ТА ВИДІЛЕННЯ І
ХАРАКТЕРИЗАЦІЯ ЙОГО ГРАФІТОПОДІБНОЇ ФАЗИ

Методом твердофазного піролізу кобальт(ІІ) фульвату у відновлюючій атмосфері H_2 одержано кобальт-карбоний наноккомпозит, що містить феромагнітні наночастинки кобальту в карбоневій матриці. Використаний в роботі кобальт(ІІ) фульват було добуто шляхом осадження з розчину синтетичного натрій фульвату іонами Co^{2+} . Іони перехідного металу за цих умов відновлюються до атомів металу, які формують наночастинки в оточенні просторової сітки хаотично поєднаних у жорстку структуру лінійних і циклічних карбоневих блоків. За температури понад $900^\circ C$ аморфна карбонова матриця трансформується у графітоподібну фазу, яка за даними рентгено-дифрактометричного аналізу була ідентифікована як багатостінні карбоневі нанотрубки або карбоневі нанановолокна. Розмір наночастинок кобальту було оцінено за формулою Шерера. Їх середній діаметр складає 32 нм.

Пористу структуру наноккомпозиту та графітоподібної фази було досліджено з використанням методу об'ємної адсорбції азоту. За результатами вимірювань, значення об'єму і питомої поверхні мікропор становлять $V_{mk} = 0.009$ і 0.007 cm^3/g , $S_{mk} \approx 20$ і 14 m^2/g , а мезопор – $V_{mz} = 0.143$ і 0.356 cm^3/g , $S_{mz} \approx 74$ і 123 m^2/g для зразків кобальт-карбонного наноккомпозиту та графітоподібної фази, загальна питома поверхня, обчислена за методом БЕТ для цих зразків дорівнює відповідно 94 і 137 m^2/g .

Ключові слова: синтетичні фульвати, кобальт, наноккомпозити, твердофазний піроліз, графітоподібна фаза, рентгенівська дифрактометрія.

Вступ

Для одержання металічних наночастинок у карбоневих матрицях запропоновано ряд методів. Основними з них є хімічне газофазне осадження (CVD) і твердофазний піроліз (SPP). Останній метод характеризується відносною простотою та економічністю і в ряді випадків не потребує прокачування через реактор газоподібних компонентів [1,2].

Метою роботи була розробка способу SPP синтезу Co/C наноккомпозиту із використанням синтетичних фульвокислот, як джерела Карбону, вилучення та характеристика карбонної складової наноккомпозиту і дослідження її пористої структури та адсорбційних властивостей.

Матеріали та методика дослідження

Для синтезу кобальт-карбонного наноккомпозиту було використано розчин синтетичних фульвокислот, одержаних за методикою, описаною у [3]. Масова частка фульвокислоти у розчині встановлювалася гравіметрично, шляхом випаровування води з аліквоти 5 мл розчину і висушування сухого залишку при $t = 115^\circ C$. Певний об'єм розчину фульвокислоти нейтралізували лугом до $pH = 11$ і до одержаного розчину натрій фульвату додавали надлишок розчину $Co(NO_3)_2$. Осад, що випав, промивали методом декантації і висушували при $t = 120^\circ C$. Одержаний порошок кобальт(ІІ) фульвату аналізували на вміст Кобальту спектрофотометрично, проводячи мокре озолення у колбі К'ельдаля при розчиненні наважки у концентрованій нітратній кислоті. Розчин випарювали досуха і знову додавали 2 cm^3 нітратної кислоти і 100 мг калій нітрату. Суміш випарювали і знову додавали 2 cm^3 нітратної кислоти. Такі операції повторювали до повного зникнення чорного залишку і утворення у колбі прозорого

розчину рожевого кольору. Одержаний мінералізатор доводили дистильованою водою до об'єму 25 мл і вимірювали оптичну густину розчину при довжині хвилі 510 нм. Було знайдено 14.5 % Кобальту.

Піроліз висушеного при $t = 120\text{ }^{\circ}\text{C}$ кобальт(II) фульвату проводили у трубчатій печі, нагрів якої до робочої температури ($1000 \pm 50\text{ }^{\circ}\text{C}$), власне піроліз та охолодження до кімнатної температури проводили при постійному пропусканні водню. У кожному з дослідів визначалася втрата маси вихідного кобальт(II) фульвату шляхом зважування тигля з речовиною до та після піролізу. Оцінка розмірів наночастинок у композитах, проводилася за уширенням ліній на рентгенівських дифрактограмах, знятих за методом порошку у випромінюванні лінії $\text{FeK}\alpha$.

Вилучення металу з нанокompозиту проводили шляхом його кип'ятіння з нітратною кислотою ($\rho = 1.39\text{ г/см}^3$). В процесі кип'ятіння суміші її тричі охолоджували до кімнатної температури та знову доводили до кипіння. Після цього суміш розводили водою і відфільтровували чорний осад графітоподібної фази (ГПФ).

Результати та їх обговорення

Розклад нікель(II) фульвату при нагріванні у водневій атмосфері починається при температурі близько $280\text{ }^{\circ}\text{C}$ і супроводжується виділенням ряду рідких і газоподібних продуктів. Зменшення маси становить близько 60 % від початкової при фіксованому часі витримки зразка (10 хв) при номінальній температурі. Вміст металу у композиті за даними аналізу склав 39.1 %.

Відповідна дифрактограма наведена на рис. 1. З неї видно, що кобальт у наночастинках (Co НЧ) має звичайну для нього гранецентровану кубічну структуру. Знайдений за формулою Шерера середній розмір наночастинок кобальту дорівнює 31.7 нм.

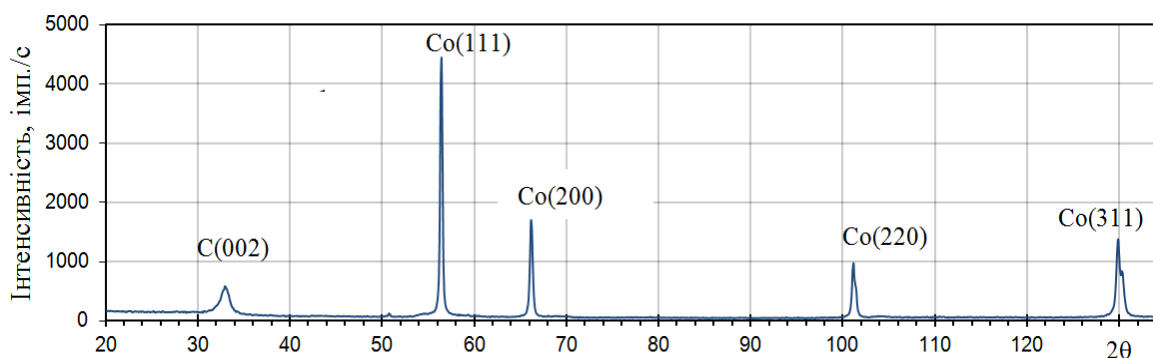


Рис. 1. Дифрактограма Co/C нанокompозиту

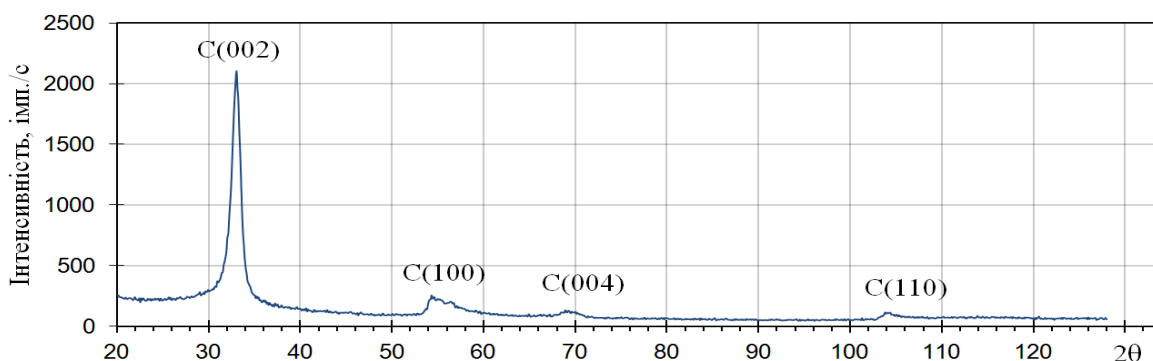


Рис. 2. Дифрактограма графітоподібної фази, вилученої з Co/C нанокompозиту при обробці концентрованою HNO_3

Рефлекс при куті $2\theta = 33.1^\circ$ відповідає міжполщинній відстані рівній $3.398 \text{ \AA}$, що типово для ГПФ, зокрема для графіту, карбонових нановолокон, багатостінних карбонових нанотрубок (БКНТ) тощо. Після видалення металу, при обробці нітратною кислотою, карбоновий залишок дає дифрактограму наведену на рис. 2. Розміщення і форма рефлексів на ній дає можливість ідентифікувати одержаний продукт як ГПФ з вмістом БКНТ або карбонових нанострижнів чи нановолокон [4]. Цей висновок підтверджується даними просвічуючої електронної мікроскопії. На рис. 4 наведено знімок зразка ГПФ, одержаний на мікроскопі SELMI TEM-125K за прискорюючої напруги 100 кВ. Доводиться також констатувати присутність у зразку значної кількості неструктурованого Карбону.

Суміщення двох попередніх дифрактограм (рис. 3), показує високий ступінь видалення Кобальту при кислотній обробці нанокompозиту. Вихід ГПФ складає 80–90 %, оскільки неструктуровані форми Карбону окиснюються швидше [5].

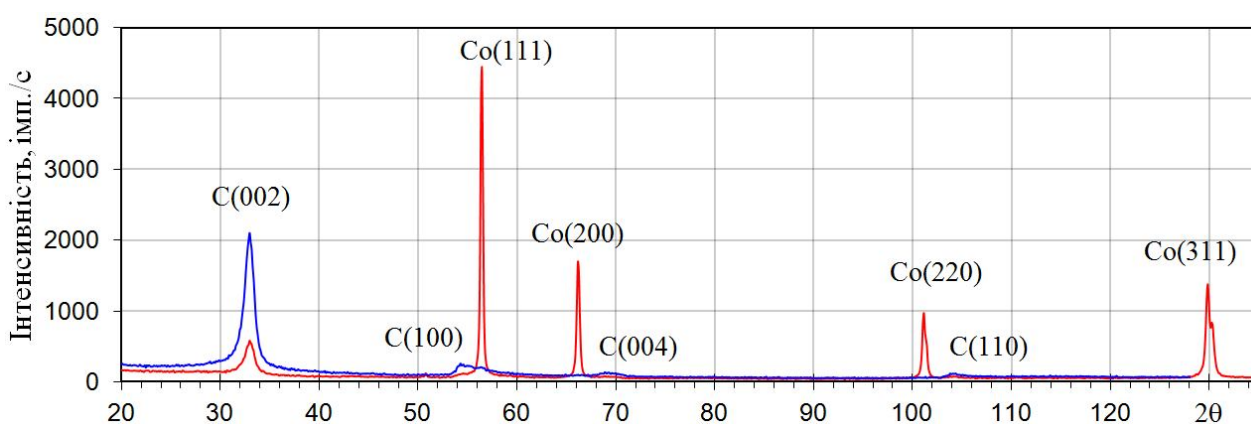


Рис. 3. Накладені дифрактограми ГПФ і Co/C нанокompозиту

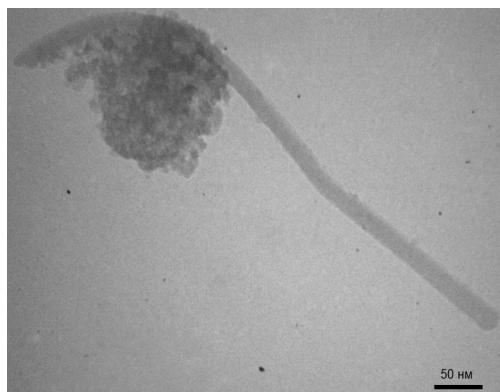


Рис. 4. ПЕМ-зображення ГПФ, екстрагованої із Co/C НК

Було проведено також дослідження пористої структури зразків Co/C нанокompозиту (зразок 1) та ГПФ з Co/C нанокompозиту (зразок 2) з використанням методу об'ємної адсорбції азоту. Ізотерми адсорбції азоту (з чистотою 99.999 % об., рис. 5) вимірювали при 77 К до атмосферного тиску ($p \approx 1 \cdot 10^{-3} - 760 \text{ мм. рт. ст.}$) на приладі Sorptomatic 1990. Для мікрomezопористих матеріалів (*S*-подібні ізотерми) адсорбційні параметри визначено порівняльним методом *t*-plot [6, 7] з використанням стандартних ізотерм для непористих речовин (об'єм мікропор $V_{\text{МК}}$, питома поверхня мезопор $S_{\text{МЗ}}$), розмір мікропор ($D_{\text{МК}}$) – за рівнянням *Horvath-Kawazoe* [8]. Загальну питому поверхню $S_{\text{ВЕТ}}$ оцінювали за методом *Brunauer, Emmet and Teller* (BET) [6]. Розмір мезопор

визначали за методом *Barrett, Joyner and Halenda* (ВЈН) [9]. Для ізотерм, в яких ад(де)сорбційний гістерезис закінчується при відносному тиску 0.45–0.50 і відповідає межі міцності рідинного меніску на розрив [10], розподіл об'єму мезопор за розмірами оцінювали із адсорбційних гілок ізотерм. Додатково визначено початковий адсорбційний потенціал $|\Delta\mu_0|$, який розраховано за методом надлишкової поверхневої роботи для визначення питомої поверхні [11].

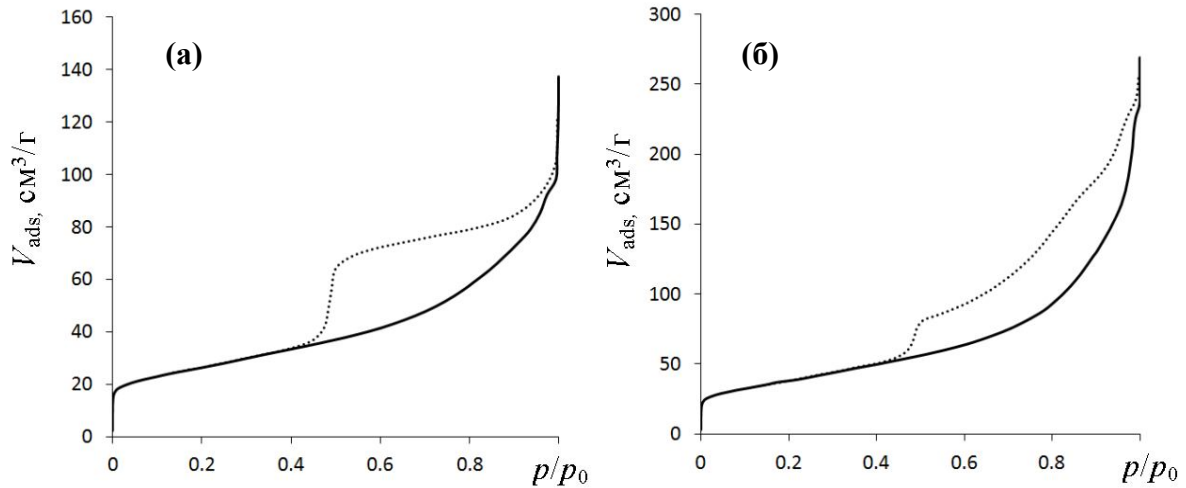


Рис. 5. Ізотерми адсорбції-десорбції азоту (77 К) на CoC НК (а)
та на ГПФ, екстрагованой із Co/C НК (б)

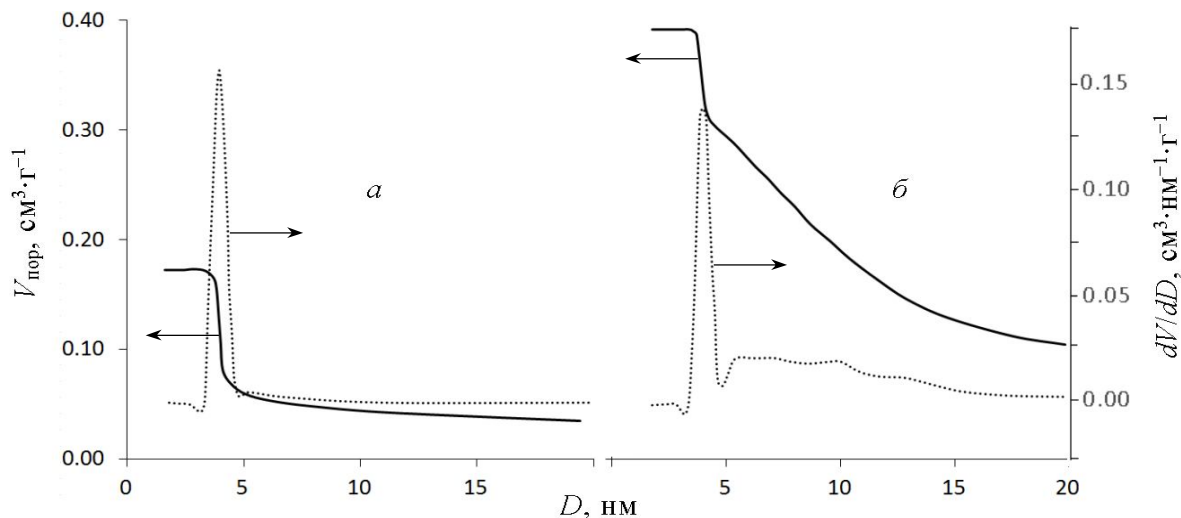


Рис. 6. Розподіл об'єму мезопор за розмірами з використання десорбційних гілок ізотерми (метод ВЈН):
Co/C НК (а) та ГПФ, екстрагованой із Co/C НК (б)

Результати вимірювань свідчать, що досліджені зразки є переважно мезопористими, тобто значення об'єму і питомої поверхні мікропор (V_{MK} , S_{MK}) суттєво нижчі за відповідні показники для мезопор (V_{M3} , S_{M3}), відповідно для зразків 1 і 2: $V_{MK} = 0.009$ і 0.007 $\text{cm}^3/\text{г}$, $S_{MK} \approx 20$ і 14 $\text{m}^2/\text{г}$, $D_{MK} = 0.58$ нм і 0.59 нм; $V_{M3} = 0.143$ і 0.356 $\text{cm}^3/\text{г}$, $S_{M3} \approx 74$ і 123 $\text{m}^2/\text{г}$. Загальна питома поверхня за методом BET (S_{BET}) для зразків 1 і 2 дорівнює відповідно 94 і 137 $\text{m}^2/\text{г}$. Форма адсорбційно-десорбційного гістерезису, а саме закінчення гістерезису при відносному тиску азоту в діапазоні $p/p_0 \sim 0.45\text{--}0.50$, формально свідчить про наявність звужень в мезопорах зразків і використання

десорбційних гілок ізотерми в наведеному діапазоні p/p_0 для розрахунку розміру мезопор ($D_{мз} = 3.9$ нм, рис. 6) не коректне [10].

Реальний розподіл мезопор широкий і для зразка 1 його можна приблизно оцінити лише по адсорбційній гілці ізотерми (максимум на кривій розподілу відсутній, рис. 7).

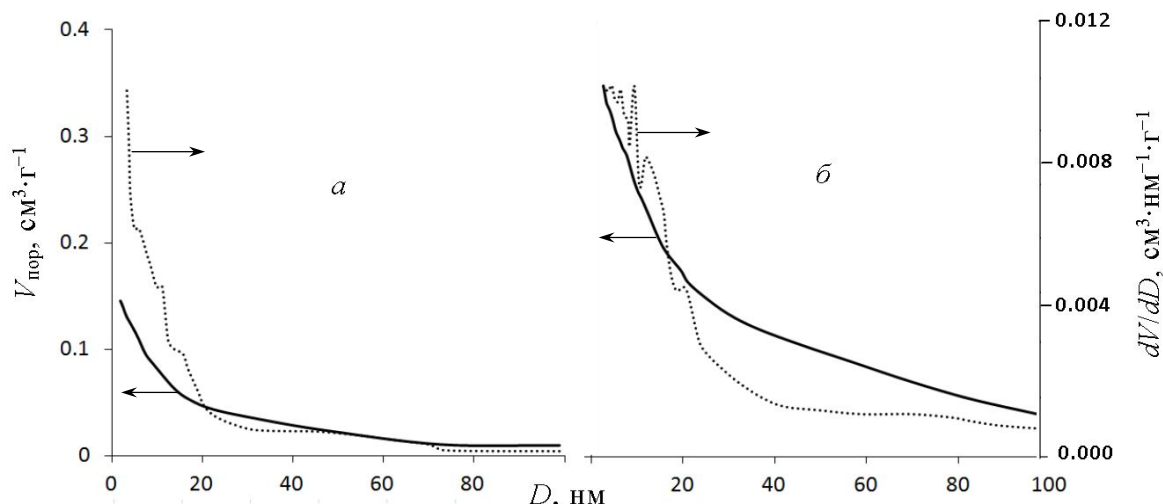


Рис. 7. Розподіл об'єму мезопор за розмірами з використанням адсорбційних гілок ізотерми (метод ВЈН): СоС НК (а) та ГПФ, екстрагованої із Со/С НК (б)

Порівняльний аналіз параметрів пористої структури досліджених зразків свідчить про суттєве підвищення об'єму і питомої поверхні мезопор для зразка 2 за рахунок утворення мезопор з широким розподілом за розмірами – $D_{мз} = 5\text{--}17$ нм (рис. 5), що може бути зумовлено відповідним широким розподілом зовнішнього діаметру нановолокон (НВ) в результаті кислотної обробки. Однак при цьому на місці видалення металу, можливо, утворюються розширення, які зумовлені особливостями геометрії: відношенням розмірів частинок металу і нановолокон.

Зіставлення ізотерм ад(де)сорбції азоту хімічно чистим графітом і дослідженим зразком 1 дає вагому підставу також для іншого пояснення адсорбційних даних, а саме схожість форми їх гістерезису свідчить про можливість адсорбції азоту в міжшаровому просторі НВ, тобто наявність мікро- і мезопор в зразку 1 зумовлена поступовим проникненням молекул азоту при підвищенні відносного тиску в міжшаровий простір стінок НВ, яке супроводжується їх частковою деформацією і подальшою утрудненою десорбцією. Для зразка 2, окрім адсорбції в стінках НВ, можливо, спостерігається також заповнення молекулами азоту мезопор ($D_{мз} = 15\text{--}27$ нм) внутрішнього простору порожнин, що утворилися після видалення металу в результаті кислотної обробки.

Аналіз адсорбції водню (прилад Sorptomatic 1990, $T = 77$ К, $p \leq 800$ мм. рт. ст., рис. 8), показує низьку адсорбційну здатність досліджених зразків НВ щодо водню – значення абсолютної адсорбції водню (відповідно для зразків 1 і 2 – 0.092 і 0.128 % ваг. при 760 мм. рт. ст.) знаходяться у відповідності до низького об'єму мікропор ($V_{мк}$) і загальної питомої поверхні ($S_{вет}$). Адсорбційна специфічність до водню поверхні нанотрубок, яка оцінена за розрахованими значеннями енергії (початковий потенціал адсорбції $|\Delta\mu_0|$ [11]) і питомої адсорбції водню на поверхні ($S_{вет}$) пор (ρ), також невисока порівняно з іншими мезопористими вуглецевими матеріалами (ВМ, які одержано матричною карбонізацією органічних прекурсорів в мезопористих молекулярних ситах типу SBA-15, KIT-6 тощо [12]), відповідно для зразків 1 і 2: $|\Delta\mu_0|$ – 3.8 і 3.5 кДж/моль (для інших ВМ – до 5.5 кДж/моль), $\rho = 9.7$ і 9.4 мкг/м² (при 760 тор, для інших ВМ – до 15 мкг/м²).

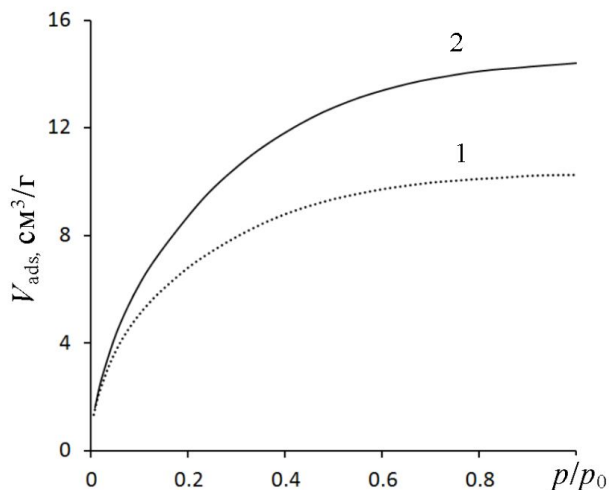


Рис. 8. Ізотерми адсорбції водню (77 К) зразками:
1– Co/C НК і 2– ГПФ, екстрагованої з Co/C НК

Одержані результати загалом є очікуваними, оскільки пориста структура ГПФ представлена проміжками між стінками НВ і простором, що утворився після видалення наночастинок металу. Мікропори і мезопори виявляються також в результаті адсорбції адсорбату як проміжки в міжшаровому просторі НВ, їх об'єм визначається подальшою кислотною обробкою. В результаті переплетення та формування стопок з НВ різного розміру та орієнтації утворюються макропори, які за даними низькотемпературної адсорбції азоту не фіксуються.

Висновки

Разроблено методику синтезу кобальт-карбонового нанокompозиту з використанням синтетичних фульвокислот як джерела Карбону. В основу методики покладено піроліз кобальт(II) фульвату, що протікає у відновлюючій водневій атмосфері. За температури 1000 °С формується метал-карбоновий нанокompозит, карбонова матриця якого складається переважно з карбонових нановолокон та неструктурованого карбонового залишку. Середній розмір наночастинок Co складає 31.7 нм. За даними адсорбції азоту загальна питома поверхня, визначена за методом BET (S_{BET}) для зразків нанокompозиту і його ГПФ дорівнює відповідно 94 і 137 м²/г. Для зразка ГПФ показано утворення мезопор з широким розподілом за розмірами – $D_{\text{мп}} = 5\text{--}17$ нм, що може бути зумовлено відповідним широким розподілом зовнішнього діаметру самих нанотрубок і розкриттям їх внутрішнього простору в результаті кислотної обробки.

Список використаної літератури

1. Zhu M. Review on the progress in synthesis and application of magnetic carbon nanocomposites / M. Zhu, G. Diao // *Nanoscale*. – 2011. – № 3. – 2748–2767.
2. Pomogailo A. D. Thermolysis of metallopolymers and their precursors as a method for the preparation of nanocomposites / A. D. Pomogailo, A. S. Rozenberg, G. I. Dzhardimalieva // *Russian Chemical Reviews*. – 2011. – Vol. 80 (3). – P. 257-292.
3. Патент України № 78162, МПК⁶ C07C 37/00 / Спосіб одержання синтетичних фульватів / Галаган Р. Л.; заявл. 02.12.2005, опубл. 15.02.2007, Бюл. № 2.
4. Кузьмичева Г. М. Рентгенография наноразмерных объектов. Часть II / Г. М. Кузьмичева. – М.: МИТХТ им. М. В. Ломоносова, 2010. – 80 с.
5. Сухно И. В. Углеродные нанотрубки. Часть 2. Высокотехнологичные приложения / И. В. Сухно, Ю. В. Бузько. – Краснодар, 2008. – 55 с.
6. Gregg S. G. Adsorption, Surface Area and Porosity / S. G. Gregg, K. S. W. Sing, Academic Press: New York, 1982. – P. 94.

7. Chen F. Microporosity of SBA-3 mesoporous molecular sieves / F. Chen, X-J. Xu, S. Shen, S. Kawi, K. Hidajat // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2004. – V. 75. – P. 231–235.
8. Horvath G. Method for the calculation of effective pore size distribution in molecular sieve carbon / G. Horvath, K. Kawazoe // *J. Chem. Eng. Jap.* – 1983. – V. 16, № 6. – P. 470.
9. Barrett E. P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. Computations from nitrogen isotherms / E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. P. Halenda // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1951. – V. 73. – P. 373–380.
10. Kadlec O. Comments on the limits of applicability of the mechanism of capillary condensation / O. Kadlec, M. M. Dubinin // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 1969. – V. 31, N 4. – P. 479–489.
11. Adolphs J. Excess surface work – A modelless way of getting surface energies and specific surface areas directly from sorption isotherms / J. Adolphs // *Applied Surface Science*. – 2007. – V. 253. – P. 5645–5649.
12. Лысенко Н. Д. Особенности матричной карбонизации углеродсодержащих прекурсоров различной природы в кремнеземных ММС типа SBA-15 и KIT-6. / Н. Д. Лысенко, М. В. Опанасенко, П. С. Яремов, А. В. Швець, В. Г. Ильин // *Теор. и экспер. химия*. – 2010. – Т. 46, № 1. – С. 51–57.

Одержано редакцією 04.02.2014

Прийнято до публікації 20.02.2014

Аннотация. Литвин В. А., Король Я. Д., Шепетун Л. П., Галаган Р. Л., Яремов П. С., Ильин В. Г. Пиролиз синтетического кобальт(II) фульвата как способ получения кобальт-углеродного нанокompозита, выделение и характеристика его графитоподобной фазы. Методом твердофазного пиролиза кобальт(II) фульвата в восстановительной атмосфере H_2 получен кобальт-углеродный нанокompозит, содержащий ферромагнитные наночастицы кобальта в углеродной матрице. Использованный в работе кобальт(II) фульват был получен путем осаждения из раствора синтетического натрия фульвата ионами Co^{2+} . Ионы переходного металла в этих условиях восстанавливаются до атомов металла, которые формируют наночастицы в окружении пространственной сетки хаотично объединенных в жесткую структуру линейных и циклических углеродных блоков. При температуре выше 900 °C аморфная углеродная матрица трансформируется в графитоподобную фазу, которая по данным рентгено-дифрактометрического анализа была идентифицирована как многостенные углеродные нанотрубки или углеродные нановолокна. Размер наночастиц кобальта был оценен по формуле Шерера. Их средний диаметр составляет 32 нм. Пористая структура нанокompозита и графитоподобной фазы была исследована с использованием метода объемной адсорбции азота. По результатам измерений, значение объема и удельной поверхности микропор составляют $V_{MK} = 0.009$ и $0.007 \text{ см}^3/\text{г}$, $S_{MK} \approx 20$ и $14 \text{ м}^2/\text{г}$, а мезопор – $V_{M3} = 0.143$ и $0.356 \text{ см}^3/\text{г}$, $S_{M3} \approx 74$ и $123 \text{ м}^2/\text{г}$ для образцов кобальт-углеродного нанокompозита и графитоподобной фазы, общая удельная поверхность, вычислена по методу БЭТ для этих образцов равна соответственно 94 и $137 \text{ м}^2/\text{г}$.

Ключевые слова: синтетические фульваты, кобальт, нанокompозиты, твердофазный пиролиз, углеродные нановолокна, рентгеновская дифрактометрия.

Summary. Litvin V. A., Korol J. D., Shepetun L. P., Galagan R. L., Yaremov P. S., Ilyin V. G. Pyrolysis of synthetic cobalt(II) fulvate as a way of preparation of cobalt-carbon nanocomposite and the isolation and characterization its graphite-like phase. By the method of solid-phase pyrolysis of cobalt(II) fulvate in the reducing H_2 atmosphere the cobalt-carbon nanocomposite is obtained containing ferromagnetic cobalt nanoparticles in the carbonic matrix. The cobalt(II) fulvat used in the experiment was obtained by precipitation from a solution of synthetic sodium fulvate by the Co^{2+} ions. Synthetic analogues of humic substances is used as the carbon containing precursors due to their light carbonization. At the same time the oxygen present in the structure is released as a part of CO_2 as a result of decarboxylation of carboxy group. Oxygen of phenolic hydroxy groups

under pyrolysis conditions in the hydrogen atmosphere gives the water, allowing almost completely remove it from the final product.

Transition metal ions under these conditions are reduced to metal atoms, which form nanoparticles surrounded by a spatial grid which is randomly combined in a rigid structure of linear and cyclic carbon blocks. For the temperatures above 900 °C the amorphous carbon matrix is transformed into a carbonic grafit-like phase, which has been identified as multiwalled carbon nanotube according to X-ray diffraction analysis. The size of the cobalt nanoparticles was evaluated by the Scherer formula. Their average diameter is equal to 32 nm.

After treatment of the obtained nanocomposite by the hot concentrated nitric acid a complete dissolution of the metal occurs and probably the end of carbon nanotubes undergo of corrosion, leading to the opening of the inner channels.

The porous structure of nanocomposite and grafit-like phase were investigated using the nitrogen volumetric adsorption. Based on results of the measurements of the samples of cobalt-carbon nanocomposite and of grafit-like phase the values of the volume and of the specific surface of the micropores are obtained to be equal to $V_{mk} = 0.009$ and $0.007 \text{ cm}^3/\text{g}$, $S_{mk} \approx 20$ and $14 \text{ m}^2/\text{g}$ and for the mesopore they are equal to $V_{mz} = 0.143$ and $0.356 \text{ cm}^3/\text{g}$, $S_{mz} \approx 74$ and $123 \text{ m}^2/\text{g}$. The total specific surface area, calculated by the BET method for these samples is equal 94 and $137 \text{ m}^2/\text{g}$, respectively.

Keywords: synetic fulvate, cobalt, nanocomposites, solid phase pyrolysis, multiwalled carbon nanotubes, X-ray diffraction.

УДК 546:621.3.049.75

В. В. Цимбалюк

ВПЛИВ КИСЛОТНОГО МОДИФІКУВАННЯ НА СКЛАД І СТРУКТУРУ БАЗАЛЬТОВОГО ТУФУ

Досліджено вплив природи кислоти на ступінь декатіонування, статичну обмінну ємність, інтенсивність дифракційних максимумів базальтового туфу. Обробка базальтового туфу в розчинах HCl і H_2SO_4 не призводить до появи нових дифракційних максимумів. Цей факт свідчить про те, що в результаті кислотної обробки у розчині HCl не утворюються малорозчинні хімічні сполуки, які б формували нові фази в складі базальтового туфу. Наявність дифракційних максимумів, які симбатно змінюють свою інтенсивність при обробці в H_2SO_4 та в HCl , вказує на те, що характер хімічних процесів, котрі викликають ці зміни, не залежить від природи кислоти. Проведено детальний ІЧ-спектральний і термогравіметричний аналіз кислотно модифікованих зразків базальтового туфу. Спектри зразків істотно відрізняються в області частот $3523\text{--}3628 \text{ cm}^{-1}$, що характеризує наявність і відносну силу бренстедівських кислотних центрів $\text{Si}-(\text{OH})-\text{Al}$. Частота коливань $-\text{OH}$ групи для кислотно модифікованих зразків зменшується зі збільшенням сили кислоти. Показано, що шляхом модифікування природного базальтового туфу можна цілеспрямовано змінювати природу та концентрацію поверхневих активних центрів і створювати сорбенти з прогнозованими властивостями.

Ключові слова: базальтовий туф, кислотне модифікування, декатіонування, обмінна ємність, ІЧ-спектри, сорбент.

Вступ

Базальтові туфи – природні алюмосилікати цеолітної групи мінералів, поклади яких у надрах України оцінюються в 1 млрд. тон. Базальтові туфи (БТ) є відходами промислового видобутку базальтів, шляхи використання яких у різних галузях промисловості та сільського господарства активно вивчаються [1–2].

Аналіз літературних даних показує [1–5], що базальтові туфи володіють поліфункціональними адсорбційними властивостями й можуть бути використані для очищення вод від йонних і молекулярних забруднень. Проте через фрагментарність наукових досліджень базальтові туфи ще не знайшли широкого застосування у практиці водопідготовки та водоочистки.

Успішне практичне використання БТ потребує детальних фундаментальних досліджень, спрямованих на вивчення фізико-хімічних властивостей, природи поверхні, пористості, адсорбційної здатності та інших властивостей. Аналіз сучасних тенденцій [3–9] у галузі створення ефективних сорбентів на основі природної мінеральної сировини шляхом модифікування поверхні показує, що засобами цілеспрямованого впливу на структуру та адсорбційні властивості мінералів є не лише термічна, а й хімічна обробка. Під впливом хімічної модифікації мінеральними кислотами покращення сорбційних характеристик відбувається за рахунок катіонообмінних необоротних процесів [8–10].

Мета даної роботи є дослідження впливу природи різних кислот на ступінь декатіонування, статичну обмінну ємність, інтенсивність дифракційних максимумів базальтового туфу; виявленні, інтерпретації та узагальненні особливостей формування адсорбційних властивостей кислотно модифікованих форм базальтового туфу.

Методика експерименту

Аналіз розчинів кислот, які використовували для хімічного модифікування БТ, проводили методами полуменевої фотометрії (визначення біогенних елементів) та атомно-абсорбційної спектроскопії (визначення мікроелементів) [11–13].

Для дослідження фізико-механічних властивостей гранул БТ застосовували відомі методи [14, 15]. Питому поверхню визначали методом БЕТ за низькотемпературною адсорбцією аргону [16]. Кислотне модифікування БТ проводили при температурі кипіння, упродовж 3 год при співвідношенні тверда фаза – розчин 1 : 1.5 згідно з рекомендаціями [2]. Для кислотної активації використовували 3 М розчини кислот: сульфатної, хлоридної, нітратної, ортофосфорної. Кислотній обробці піддавали порошкоподібні зразки БТ ($d = 80\text{--}120$ мкм). Модифікування проводили в конічній термостійкій колбі з оберненим водяним холодильником. У конічну колбу вносили наважку БТ (30 г), заливали вибраним об'ємом кислоти (45 мл) і нагрівали на водяній бані упродовж 3 год. Після охолодження суспензію фільтрували. Фільтрат збирали в мірну колбу на 250 мл. Сухий залишок промивали кілька разів дистильованою водою методом декантації до негативної реакції на аніони.

Для досліджень використовували БТ родовища „Полицьке-2” (Рівненська область, до складу яких входять: цеоліти (35–40) %, монтморилоніти (30–40) %, польові шпати (10–15) %, кремнеземи (4–5) %, гематити (3–5) % [17]. Результати аналізу хімічного складу туфу, виражені через масові відсотки оксидів, наведені у [18, 19]. Установлено, що БТ родовища „Полицьке-2” є алюмосилікатами з масовим співвідношенням $\text{Si/Al} = 4.7\div 5.9$.

Результати та їх обговорення

Проведені дослідження показали, що кислотна обробка базальтового туфу специфічна та залежить від типу кислоти.

Таблиця 1

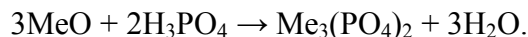
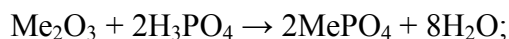
Концентрація йонів Кальцію, Магнію та суми Алюмінію і Феруму в розчинах кислот і ступінь вимивання хімічних елементів з БТ

Кислотна обробка	Ca ²⁺		Mg ²⁺		Al ³⁺ + Fe ³⁺ у вигляді Me ₂ O ₃	
	C (г/л)	α, %	C (г/л)	α, %	C (г/л)	α, %
H ₂ SO ₄	0.3360	68.08	0.1345	0.97	4.9280	14.30
HCl	0.5605	93.57	0.0895	1.97	4.3900	12.74
H ₃ PO ₄	0.4485	90.88	0.0560	1.23	4.5280	13.14
HNO ₃	0.0745	15.09	0.0220	0.49	2.4680	7.16

На основі результатів поданих в табл. 1 можна зробити ряд висновків щодо впливу природи кислоти на процес кислотної обробки БТ:

- за інтенсивністю вимивання Кальцію з БТ досліджувані кислоти можна розмістити в ряд: HCl > H₂SO₄ > H₃PO₄ > HNO₃;
- кількість переведеного в розчин Магнію зменшується в ряду: H₂SO₄ > HCl > H₃PO₄ > HNO₃;
- сумарна кількість Алюмінію та Феруму у вигляді Me₂O₃, яка переходить в розчин у результаті кислотних обробок зменшується в ряду: H₂SO₄ > HCl > H₃PO₄ > HNO₃.

Узагальнення результатів хімічного аналізу (табл. 1) дозволяє виділити сульфатну й хлоридну кислоти як найбільш активні по відношенню до БТ, фосфатну кислоту – як кислоту середньої активності та нітратну кислоту як таку, що характеризується найнижчою активністю щодо вимивання досліджуваних елементів з твердої фази БТ. Нижча активність фосфатної кислоти, в порівнянні з хлоридною та сульфатною стає зрозумілою, якщо врахувати той факт, що фосфати алюмінію, феруму, магнію та кальцію є важкорозчинними сполуками. Добутки розчинності їх відповідно дорівнюють: $5.75 \cdot 10^{-19}$; $1.3 \cdot 10^{-29}$; $1.0 \cdot 10^{-13}$; $2.0 \cdot 10^{-29}$ [20]. Імовірно, під час обробки БТ у розчині фосфатної кислоти оксидні фази, які містять Al, Fe, Ca, Mg хімічно реагують з кислотою:



У результаті перебігу цих реакцій на поверхні БТ формуються фосфатні фази, які можуть проявляти специфічні адсорбційні властивості. Так, автори [21], досліджуючи вплив термічної обробки фосфатів кальцію та магнію, виявили специфічну сорбцію йонів Pb²⁺ на вказаних важкорозчинних сполуках. Виявлено, що з підвищенням температури термообробки сорбційна активність основних фосфатів кальцію та магнію зростає. Найнижчу активність нітратної кислоти можна пояснити її нестійкістю та здатністю легко розкладатися при нагріванні.

Проведені дослідження [18, 19, 22, 23] показали, що у випадку хлоридної та сульфатної кислот в процесі обробки відбувається вимивання оксидних фаз з поверхні БТ, внаслідок чого зростає дефектність поверхні. Аналогічний висновок зроблений в

роботі [24]. Дослідження впливу кислотної обробки на хімічний склад та адсорбційні властивості бентоніту та каоліну встановлено [24], що з підвищенням концентрації сульфатної кислоти в розчині, зростає питома поверхня досліджуваних зразків, а також поверхнева концентрація активних центрів. Під час обробки БТ у розчинах фосфатної, а також сульфатної кислот, зміна адсорбційних властивостей мінералу може бути також зумовлена утворенням нових фаз (наприклад Ca_3PO_4 та CaSO_4).

Викладені вище міркування, щодо дії кислот, підтверджуються результатами хімічного аналізу зразків БТ, які пройшли кислотну обробку (табл. 2).

Установлено, що кислотна обробка сприяє зростанню вмісту SiO_2 (табл. 2). При цьому максимальне підвищення характерне для зразків БТ, активованих у розчині H_2SO_4 .

Таблиця 2

Результати хімічного аналізу зразків БТ після кислотних обробок ($t = 98^\circ\text{C}$, $x = 3$ год)

Умови кислотної обробки	Вміст, (мас. %)			
	$\Sigma \text{Me}_2\text{O}_3$	CaO	MgO	SiO_2
2н HCl	20.03	0.03	4.92	71.83
2н H_3PO_4	21.32	0.39	4.97	70.15
2н HNO_3	19.94	0.04	4.94	71.08
2н H_2SO_4	19.68	0.15	4.97	72.05

Відомо [25, 26], що обмінна ємність (ОЄ) є важливою фізико-хімічною характеристикою природних мінеральних сорбентів (ПМС), яка зумовлена наявністю на їх поверхні адсорбційних центрів кислотного та основного характерів [25, 26]. До кислотних адсорбційних центрів, насамперед, відносять групи $\equiv\text{SiO}-\text{OH}$. Типовими адсорбційними центрами основного характеру є групи $=\text{Al}-\text{OH}$ та $=\text{Fe}-\text{OH}$. З огляду на хімічний склад досліджуваного БТ [18; 19], можна стверджувати, що він буде містити як кислі, так і основні активні центри.

У плані вирішення прикладних завдань обмінна ємність є вихідним параметром для створення технологічних схем адсорбційної очистки вод. Незважаючи на те, що обмінна ємність ПМС не перевищує 1.5–2.0 мг-екв/г, їх застосування є доцільним і виправданим з погляду доступності та дешевизни.

Результати, які відображають вплив кислотної обробки на статичну обмінну ємність (СОЄ) подано на рис. 1.

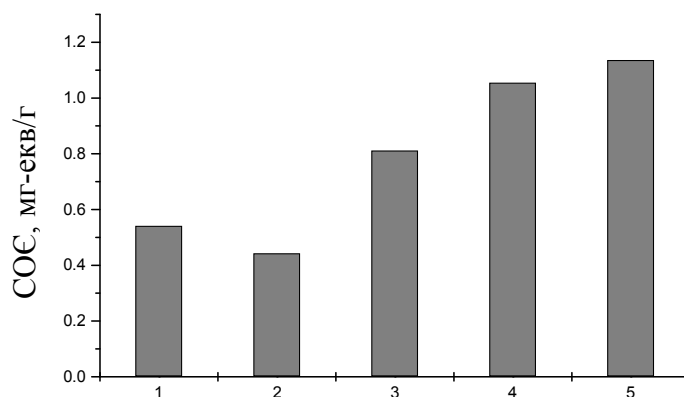


Рис. 1. Вплив кислотної обробки на СОЄ базальтового туфу по відношенню до йонів OH^- :

1 – природна форма БТ; 2–5 – базальтові туфи, модифіковані HNO_3 , H_3PO_4 , H_2SO_4 , HCl відповідно

Як видно з рис. 1 сорбційна обмінна ємність БТ залежить від способу кислотної обробки. Встановлено, що кислотна обробка призводить до підвищення СОЄ, виключенням є обробка в розчині нітратної кислоти.

Отже, одержані результати вказують на те, що СОЕ зразків базальтового туфу залежить від природи кислоти та зростає в ряду: $\text{HCl} > \text{H}_2\text{SO}_4 > \text{H}_3\text{PO}_4 > \text{HNO}_3$.

Аналіз дифрактограм зразків БТ (рис. 2), які піддавалися кислотному модифікуванню, показує, що у залежності від природи кислоти спостерігаються якісні та кількісні зміни у спектрах.

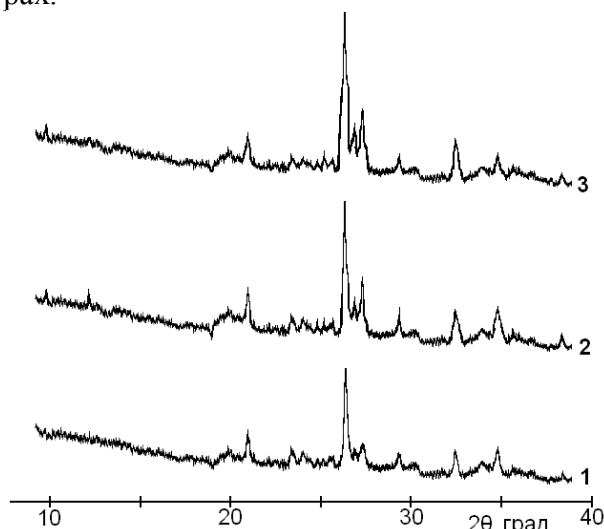


Рис. 2. Дифрактограми зразків БТ:

1 – природна форма; 2–3 – базальтовий туф, модифікований HCl та H_2SO_4 відповідно

Серед піків, які змінюють свою інтенсивність в результаті кислотної обробки, можна виділити кілька груп (табл. 3).

Таблиця 3

Вплив кислотних обробок БТ на інтенсивність дифракційних максимумів

Кут	Інтенсивність, %		
	Необроблений зразок (105 °С)	Обробка в H_2SO_4	Обробка в HCl
17°00'	19.0	24.2	20.5
23°27'	34.7	37.8	35.4
26°40'	100.0	100.0	100.0
27°32'	52.6	58.0	56.4
30°40'	20.8	20.2	20.0
33°00'	38.1	37.4	38.5
35°32'	38.1	34.8	35.9
49°27'	18.5	19.2	17.9
50°54'	14.4	13.6	15.4
54°00'	20.2	20.2	21.0
64°00'	17.3	16.6	18.5
90°54'	6.9	5.0	6.1

У першу групу входять дифракційні максимуми, інтенсивність яких незалежно від природи кислоти зростає. До них належать максимуми, кути відбивання яких охоплюють смугу від 17°00' до 27°32'. Характерною особливістю максимумів цієї групи є те, що обробка БТ у H_2SO_4 призводить до більш суттєвого зростання інтенсивності, ніж обробка в HCl .

Другу групу формують дифракційні максимуми, інтенсивності яких зменшуються у результаті кислотної обробки. Це максимуми при кутах відбивання 35°32' та 90°54'. Як і в попередньому випадку, обробка у розчині H_2SO_4 призводить до більш помітних змін, ніж обробка в розчині HCl .

Третя група об'єднує дифракційні максимуми, характер зміни інтенсивності яких залежить від природи кислоти. Сюди входять максимуми при кутах відбивання: $33^{\circ}00'$, $49^{\circ}28'$, $50^{\circ}54'$, $54^{\circ}00'$ та $64^{\circ}00'$. Особливістю максимумів цієї групи є те, що обробка БТ у H_2SO_4 викликає зменшення їх інтенсивності, а обробка в HCl навпаки – збільшення. Винятком є дифракційний максимум при $\theta = 49^{\circ}27'$, де спостерігається протилежна залежність (табл. 3).

Отже, аналіз одержаних результатів дозволяє зробити певні висновки щодо впливу кислотного модифікування на фазовий склад БТ. Обробка БТ у розчинах HCl та H_2SO_4 не призводить до появи нових дифракційних максимумів. Цей факт свідчить про те, що в результаті кислотної обробки розчином HCl не утворюються малорозчинні хімічні сполуки, які формують нові фази у складі БТ.

Наявність дифракційних максимумів, які симбатно змінюють свою інтенсивність при обробці в H_2SO_4 і HCl вказує на те, що характер хімічних процесів, які викликають ці зміни не залежить від природи кислоти. Такими процесами, на нашу думку, можуть бути процеси розчинення окремих фаз БТ у кислотах з переходом продуктів розчинення в об'єм маточного розчину. Варто зазначити, що результати наших досліджень узгоджуються з результатами, одержаних у роботі [27].

Характеризуючи ІЧ-спектри (рис. 3, табл. 4) кислотно модифікованих зразків БТ, варто зазначити, що інтенсивна смуга при 1020 см^{-1} відноситься до внутрішніх асиметричних валентних коливань основних структурних одиниць тетраедрів SiO_4 і AlO_4 або містків Si-O-Si і Si-O-Al . Ця смуга дуже широка і для неї чітко виділені плечі при 1156 і 1045 см^{-1} у випадку П-БТ. Плече приблизно при 1150 см^{-1} чутливе до змін структури [28]. Судячи з наших даних, воно зникає в результаті кислотного модифікування зразків природного базальтового туфу (крім зразка модифікованого HCl), що може свідчити про зниження кристалічності зразків [29]. У випадку модифікації хлоридною кислотою це плече зникає.

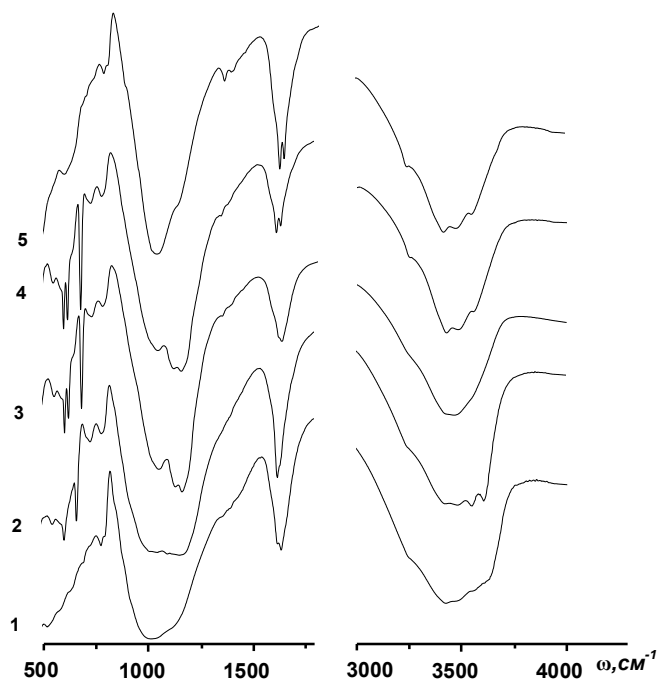


Рис. 3. ІЧ-спектри хімічно модифікованих зразків БТ: 1 – природна форма БТ; 2–5 – БТ хімічно модифіковані HNO_3 , H_3PO_4 , H_2SO_4 , HCl відповідно

Таблиця 4

Хвильові числа (см^{-1}) максимумів смуг поглинання в ІЧ-спектрах природних і хімічно модифікованих базальтових туфів

Зразок	$\nu(\text{OH})$	$\delta(\text{OH}_2)$	$\nu(\text{Si-O-Al})$	Інші частоти
Природна форма БТ	3789 сер. 3507 с.ш. 3376 пл.	1628 с.	1156 пл. 1045 пл. 1019 д.ш.	2002 пл.; 792 сер.; 772 с.; 586 сл.; 541 сл.; 522 пл. 454 сер.
БТ (HNO_3)	3789 сер. 3628 с. 3417 сер. 3388 пл.	1613 сер.	1179 пл. 1087 сер. 1024 д.ш.	2114 с.ш; 792; 773 сер.; 727 сер.; 659 д.с.; 591 с.; 545 сер.; 477 пл.; 432 сер.
БТ (H_3PO_4)	3787 д.сл. 3499 с.ш. 3409 сер.	1593 сер.	1159 пл. 1114 сер. 1045 пл. 1024 сл.	2112 с.ш; 772 пл.; 727 сер.; 663 с.; 659 с.; 590 с.ш.; 568 с.ш.; 482 пл.; 454 сл.
БТ (H_2SO_4)	3785 д.с. 3523 пл. 3454 сер. 3386 сер.	1636 с. 1614 с.	1158 пл. 1113 с ш. 1028 сер.	2136 сер.; 773 пл.; 726 сер.; 682 д.с.; 613 д.с.; 591 д.с.; 454 сер.ш.; 545 сер.;
БТ (HCl)	3781 д.сл. 3523 пл. 3454 пл. 3385 сер.	1625 с. 1602 с. 1397 сер. 1341 с.	1090 пл. 1029 сер.	2004 с.ш; 795 пл.; 773 сер.; 591 пл.; 455 пл.

Положення і форма смуги при 1020 см^{-1} (внутрішні валентні коливання тетраедрів SiO_4 і AlO_4 або містків Si-O-Si , Al-O-Al) залежать від ряду факторів. Так, при кислотній обробці зразків П-БТ вона зсувається в область більших значень хвильових чисел ($1024\text{--}1029\text{ см}^{-1}$), що дозволяє висловити припущення про зменшення числа атомів алюмінію в структурі цеолітного каркасу БТ, тобто проходить так зване кислотне деалюмінівання [30, 31]. Найінтенсивніше вимивання атомів алюмінію здійснюється на зразках модифікованих хлоридною та сульфатною кислотами ($1028\text{--}1029\text{ см}^{-1}$). При цьому спектри кислотно модифікованих зразків демонструють значні зміни: з'являються дуже інтенсивні смуги, одна з яких при $1087\text{--}1114\text{ см}^{-1}$ може бути зумовлена наявністю аморфного кремнезему [32]. У зразку природного БТ плече зумовлене внутрішніми асиметричними коливаннями основних структурних одиниць, проявляється при 1045 см^{-1} . Високочастотне зміщення цієї смуги відбувається у результаті модифікування нітратною (1087 см^{-1}) та хлоридною (1090 см^{-1}) кислотами. Для зразків, модифікованих фосфатною та хлоридною кислотами, ця смуга проявляється при 1114 см^{-1} . Це пояснюється розривом зв'язків Si-O-Al і в результаті зсувом смуги поглинання асиметричних валентних внутрішньо-тетраедричних коливань [33].

Для клиноптилоліту в області $650\text{--}715\text{ см}^{-1}$ виявляються слабкі смуги коливань кільцеподібних структур (4- і 5-тичленних) [34]. Слабка смуга коливань кільцеподібних структур, що виявляється при $659\text{--}682\text{ см}^{-1}$ характерна для зразків, модифікованих сульфатною та фосфатною кислотами. Смуга при $460\text{--}490\text{ см}^{-1}$, чітко виявляється у спектрах усіх зразків, відноситься до внутрішніх коливань основних структурних одиниць (так звані „дыхальні” коливання кільцеподібних структур). У спектрах усіх зразків базальтового туфу присутні чітко виражені смуги (особливо інтенсивні на зразках, модифікованих H_3PO_4 та H_2SO_4) при $726\text{--}795\text{ см}^{-1}$, які спостерігаються також у

спектрах зразків клиноптилолітів, проте єдиної думки щодо її інтерпретації немає. Так, автори [28, 31] відносять цю смугу до зовнішніх симетричних валентних коливань Т-О цеоліту, а в роботі [34] появу дублетної смуги приписують наявністю у структурі клиноптилоліту окремої фази α -SiO₂, яка, згідно з даними рентенофазового аналізу, присутня у складі базальтового туфу [27, 29].

Середньої інтенсивності смуга деформаційних коливань молекул води лежить в області 1620–1640 см⁻¹. Зміну вигляду та інтенсивності смуг у цій області можна пояснити збільшенням кількості координаційно-зв'язаної води в цих зразках внаслідок переведення їх у Н⁺-форму внаслідок декатіонування. Це свідчить про збільшення кількості лігандної води у зразках та зростання адсорбційної здатності внаслідок активації. Для зразків, модифікованих H₂SO₄ та HCl, спостерігається розщеплення цієї смуги, що може свідчити про нееквівалентність молекул води. Проте встановити чітку закономірність нам не вдалося.

Смуги коливань, які проявляються для природного зразка БТ при 2002 см⁻¹, пов'язані з валентними коливаннями ізолюваних гідроксильних груп на поверхні взірців. Ці смуги для хімічно активованих взірців характеризуються більшою інтенсивністю та зміщені в область вищих частот. Зсув смуги свідчить про процес декатіонування та видалення натрію з каркасу і дозволяє пов'язати послаблення цієї смуги з істотним зменшенням кількості координацій катіон-каркас [35, 36].

Щодо широкої, середньої інтенсивності та складної форми смуги з центром при 3500 см⁻¹ (природна форма БТ), положення якої не змінюється для всіх модифікованих зразків (табл. 4), то вона відноситься до валентних коливань гідроксильних груп (ν_{OH}) в адсорбованих асоціатах і кінцевих групах води. На кислотно модифікованих зразках, ми бачимо ускладнення форми смуги при 3417–3499 см⁻¹, обумовлене аморфізацією базальтового туфу. Збільшення інтенсивності смуги можна також пояснити зменшенням кількості обмінних катіонів, переведенням БТ у Н⁺-форму. У випадку зразків модифікованих H₃PO₄ смуга зазнає височастотного зрушення на 45 см⁻¹. Спектри зразків істотно відрізняються в області частот 3523–3628 см⁻¹, що характеризує наявність і відносну силу бренстедівських кислотних центрів Si(OH)-Al. У спектрі зразка природного БТ не виявлено поглинання в зазначеній галузі, що свідчить про дуже слабку кислотність –ОН групи (низький коефіцієнт екстинкції). Частота коливань –ОН групи для кислотно модифікованих зразків залежить від кислотної сили і зменшується зі збільшенням сили кислоти) [37].

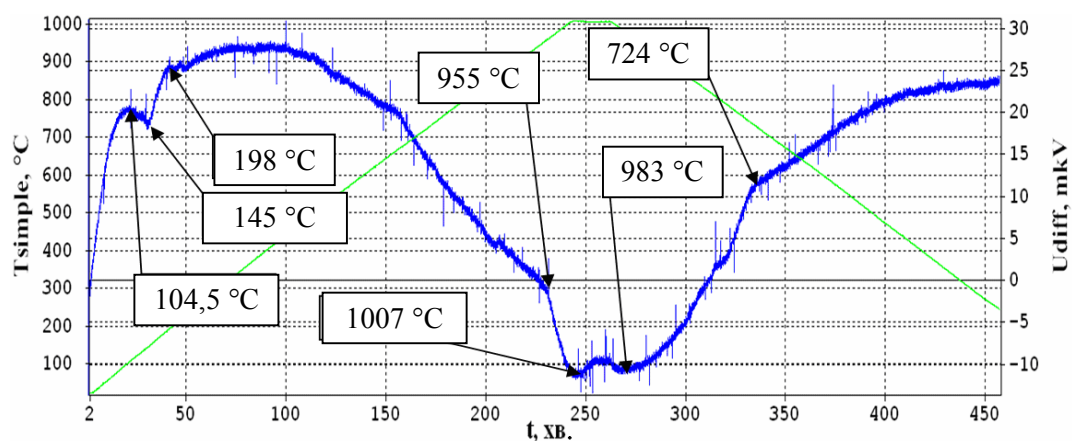
Результати ІЧ-спектрального аналізу хімічно модифікованих зразків БТ підтверджують наші попередні припущення та дають підставу стверджувати, що модифікування природного БТ кислотами сприяє одержанню ефективного сорбента, придатного для використання у різних галузях, зокрема в процесах водоочищення та водопідготовки.

У літературі практично відсутні дані про дегідратацію базальтового туфу й вплив кислотного модифікування на цей процес. На рис. 4 представлені термограми зразків природного і кислотно модифікованого базальтового туфу. Можна відзначити, що всі вони характеризуються ендоефектами. На підставі аналізу результатів термогравіметричного дослідження можна зробити такі висновки. У природного БТ температура першого ендоефекту коливається в інтервалі 104–145 °С (табл. 5). Втрата маси на першій стадії термолізу пов'язана з виділенням „вільної” фізично адсорбованої води. Нами встановлено, що у випадку кислотного модифікування зразків БТ значення T_M збільшується, однак певної закономірності ми не виявили.

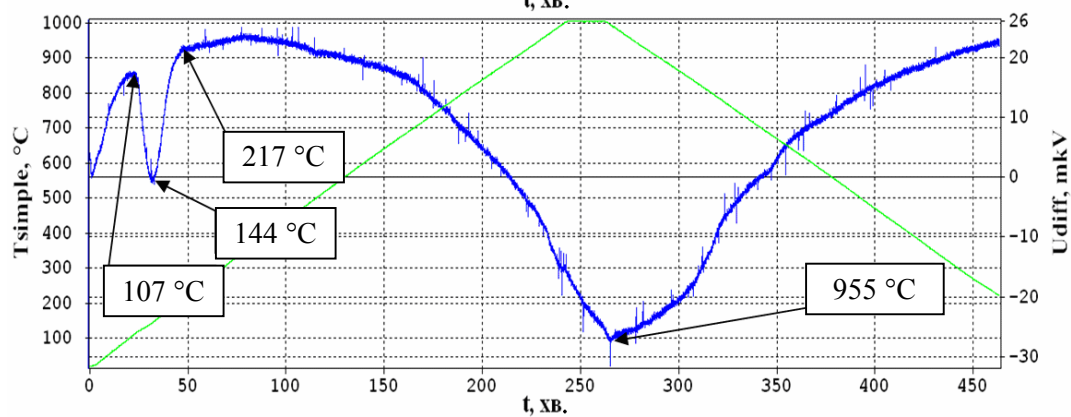
Таблиця 5

Результати термогравіметричного аналізу зразків природного і кислотно модифікованого БТ

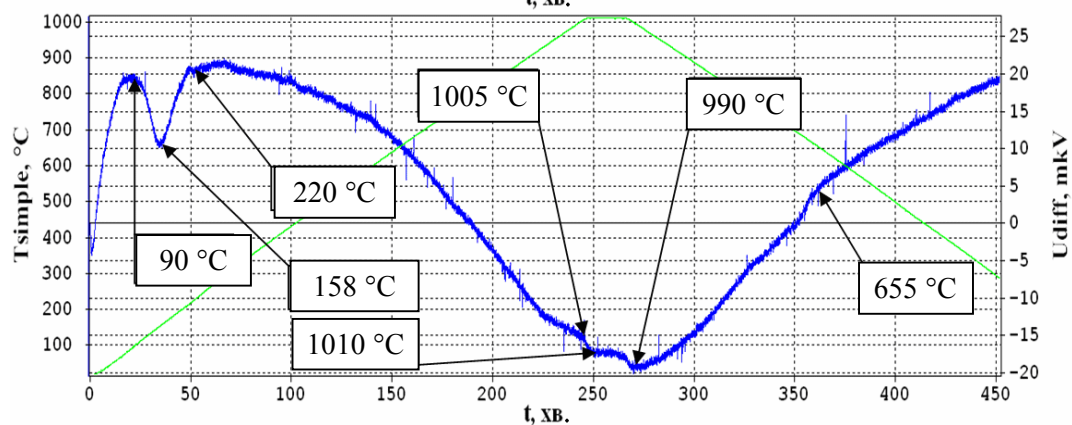
Зразок	Основний ефект			Абсолютна втрата маси, %		
	Тип	T_0	T_M	при T_M	в інтервалі 25–158 °C	в інтервалі 25–500 °C
ПБТ	Ендо	104	145	1.5	1.9	3.9
БТ+H ₂ SO ₄	Ендо	107	144	3.3	1.9	5.2
БТ+HNO ₃	Ендо	90	158	1.2	1.7	2.9
БТ+H ₃ PO ₄	Ендо	88	157	2.2	2.6	4.8
БТ+HCl	Ендо	98	154	4.9	1.3	6.2



А



Б



В

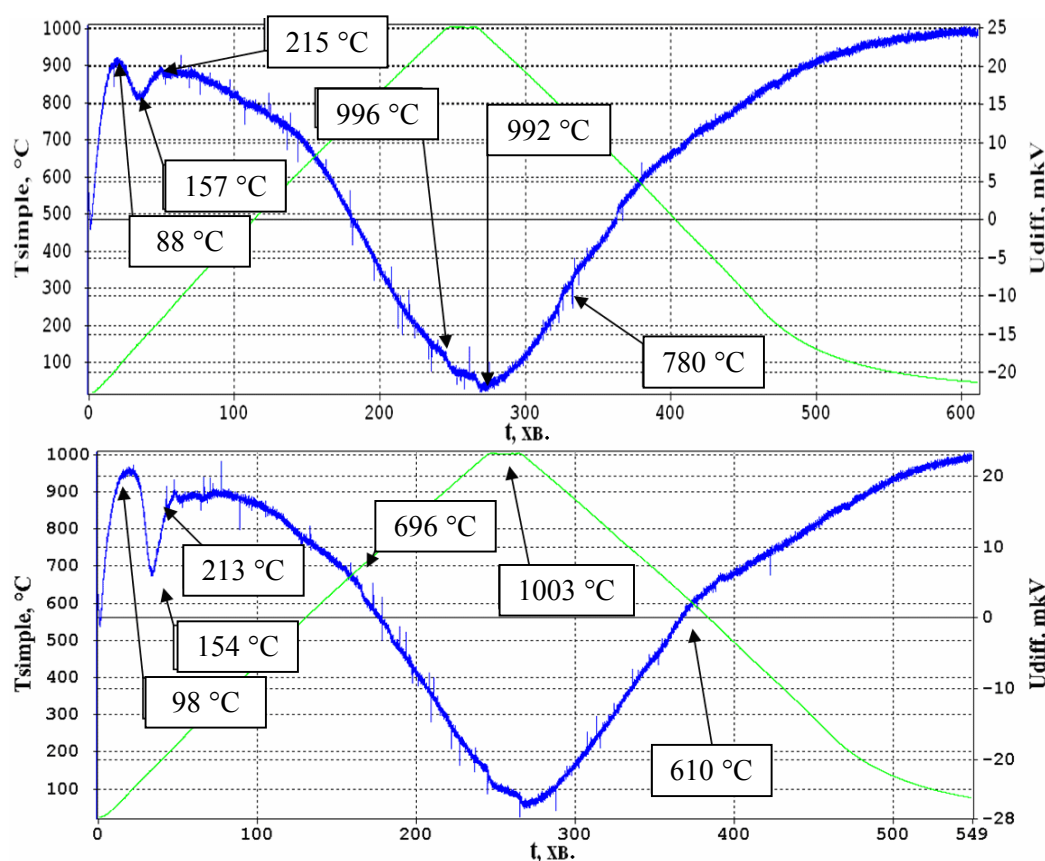


Рис. 4. Термограми хімічно модифікованих зразків БТ
А – природна форма БТ, Б–Д – базальтові туфи, модифіковані H_2SO_4 , HNO_3 , H_3PO_4 , HCl відповідно

Друга стадія термолізу протікає у температурному інтервалі 200–500°C. Їй відповідає виділення „структурованої” води, яка координаційно та хімічно зв’язана з кристалічною ґраткою мінералу і утворює аквакомплекс з відповідними катіонами натрію, калію і кальцію [38]. При кислотному модифікуванні природного БТ, як і цеолітів, та перетворенні їх у H^+ – форму відбувається енергетична гомогенізація їхньої кристалічної ґратки, що зумовлює зміщення основного ендотермічного ефекту кривої термограми в область вищих температур [27, 38, 39].

В області температур 400–550 °C на кривих термограм зразків природного і хімічно модифікованого БТ спостерігається поява неглибокого ендотермічного ефекту, який відповідає початку процесу дегідроксилювання поверхні за рахунок відщеплення –ОН груп [27]. Йому відповідає незначна втрата маси на кривих. На кривих термограм кислотно модифікованих зразків спостерігається поява двох ендотермічних ефектів, які відповідають поступовому відщепленню –ОН груп, що відрізняються за своєю температурною стійкістю. Цей процес пояснюється енергетичною неоднорідністю їх поверхні та присутністю в них декількох типів –ОН груп [27, 29, 35, 39, 40].

У високотемпературній області 525–1000 °C спостерігається поява нечіткого ендотермічного ефекту, який відповідає сукупності кількох процесів: більш глибокого дегідроксилювання поверхні, руйнуванню та аморфізації кристалічної структури БТ. У процесі активації зразків кислотами відбувається їх декатіонування тобто видалення обмінних катіонів натрію, калію і кальцію та заміна їх водневими йонами, які здатні інтенсивно зв’язувати молекули води. Це впливає на катіонну густину каркасу БТ, розмір каналів, які стають більш доступними для молекул води [39, 40, 41, 42]. За даними термолізу зразок природного БТ характеризується нижчою термічною стійкістю порівняно з кислотно активованим.

Висновки

Для хімічного модифікування БТ найкраще використовувати 3 М розчини неорганічних кислот. Під впливом хімічної обробки розчинами мінеральних кислот покращення сорбційних характеристик відбувається за рахунок катіонообмінного необоротного процесу.

Кислотна модифікація по відношенню до БТ є специфічною та залежить від типу кислоти. За ефективністю модифікування неорганічні кислоти можна розташувати в ряд: $\text{HCl} > \text{H}_2\text{SO}_4 > \text{H}_3\text{PO}_4 > \text{HNO}_3$. Найкращими модифікаторами є розчини хлоридної та сульфатної кислот, оскільки в процесі обробки відбувається вимивання оксидних фаз, за рахунок чого зростає дефектність поверхні.

Кислотна активація сорбційних властивостей БТ пов'язана з перебігом на межі поділу адсорбент – адсорбат йонообмінних процесів за участю поверхневих іонів гідрогену: $\text{nH}^+(\text{s}) + \text{Me}^{n+}(\text{v}) = \text{nH}^+(\text{v}) + \text{Me}^{n+}(\text{s})$.

Обробка БТ у розчинах HCl і H_2SO_4 не призводить до появи нових дифракційних максимумів. Цей факт свідчить про те, що в результаті кислотної обробки у розчині HCl не утворюються малорозчинні хімічні сполуки, які б формували нові фази в складі базальтового туфу.

Результати ІЧ-спектрального аналізу кислотно модифікованих зразків БТ показують, що шляхом модифікування природного БТ можна цілеспрямовано змінювати природу та концентрацію поверхневих активних центрів і створювати сорбенти з прогнозованими властивостями.

Список використаної літератури

1. Шляхи використання базальтового туфу. Дослідження сорбційних властивостей / А. Г. Волощук, Є. П. Пастушенко, К. О. Волощук, М. В. Юрійчук // Хімічна промисловість України. – 2008. – № 5. – С. 19–22.
2. Арипов Е. А. Природные минеральные сорбенты, их активирование и модифицирование / Арипов Е. А. – Ташкент : Фан, 1970. – 254 с.
3. Тарасевич Ю. И. Получение модифицированных сорбентов и их применение для очистки воды от тяжелых металлов / Ю. И. Тарасевич, Г. М. Климова // Химия и технология воды. – 2006. – Т. 28, № 2. – С. 107–116.
4. Швець О. М. Сорбційні властивості термо- і хімічно модифікованих зразків базальтового туфу / О. М. Швець, А. Г. Волощук // Сучасні напрямки розвитку хімії : міжнар. конф. студ. та аспір., 21–25 вер. 2004 р.: тези доп. – Одеса, 2004. – С. 131.
5. Лихарева О. Б. Повышение сорбционной активности опоки термическим и химическим модифицированием / О. Б. Лихарева, М. Г. Иванов, А. И. Матерн // Химия в интересах устойчивого развития. – 2008. – № 16. – С. 415–420.
6. Мальований М. С. Модифікація природних цеолітів та перспективи їх використання / М. С. Мальований, З. С. Одноріг, І. О. Гузьова // Хімічна промисловість України. – 1999. – № 5. – С. 10–12.
7. Влияние кислотной активации на химический состав и строение слоистых силикатов / Ю. И. Тарасевич, О. Н. Годованая, Е. Г. Сивалов, И. И. Марцин // Укр. хим. журн. – 1976. – № 1. – С. 48–52.
8. Онищенко А. Д. Влияние кислотной обработки на физико-химические свойства морденитовых пород Закарпатья / А. Д. Онищенко, Н. В. Турунина, В. Г. Ильин // Укр. хим. журн. – 1988. – Т. 54, № 4. – С. 361–364.
9. Самчук А. І. Фізико-хімічні властивості модифікованих природних сорбентів / А. І. Самчук, А. М. Калініченко, І. М. Котвіцька // Мінералогічний журн. – 2005. – Т. 27, № 1. – С. 51–56.
10. Челищев Н. Ф. Цеолиты – новый тип минерального сырья / Челищев Н. Ф., Беренштейн Б. Т., Володин В. Ф. – М. : Наука, 1987. – 176 с.
11. Анализ минерального сырья / Под ред. Ю. Н. Книпович, Ю. В. Морачевского. – Л. : Госхимиздат, 1959. – 505 с.

12. Хавезов И. Атомно-абсорбционный анализ / И. Хавезов, Д. Малев; [пер. с болг. Г. А. Шейниной] ; под ред. С. З. Яковлевой. – Л. : Химия, 1983. – 144 с.
13. Галимов Ж. Ф. Методы анализа катализаторов нефтепереработки / Ж. Ф. Галимов, Г. Т. Дубинина, Р. М. Масачутов. – М. : Химия, 1973. – 192 с.
14. Технология катализаторов / [Мухленов И. П., Добкина Е. М., Дерюжкина В. М., Сороко В. В.] ; под ред. И. П. Мухленова. – [3-е изд.]. – Л. : Химия, 1989. – 279 с.
15. Щукин Е. Д. Механические испытания катализаторов и сорбентов / Е. Д. Щукин, А. И. Бессонов, С. А. Паранский. – М. : Наука, 1971. – 55 с.
16. Грег С. Адсорбция, удельная поверхность, пористость / С. Грег, К. Синг; [пер. с англ. В. А. Эльтекова и Ю. А. Эльтекова]. – М. : Мир, 1970. – 407 с.
17. Голяр Н. Г. Туфи : використання в галузях економіки / Голяр Н. Г. – Рівне, 2002. – 30 с.
18. Цимбалюк В. В. Сорбція йонів важких металів на кислотно-модифікованих зразках базальтового туфу / В. В. Цимбалюк, А. Г. Волощук, І. М. Кобаса // Наук. вісн. Чернів. унів. Серія : Хімія. – Чернівці : Рута, 2011. – Вип. 555. – С. 84–88.
19. Цимбалюк В. В. Вплив термічної обробки на сорбційні властивості базальтового туфу / В. В. Цимбалюк, А. Г. Волощук, І. М. Кобаса // Укр. хим. журн. – 2009. – Т. 75, № 12. – С. 85–90.
20. Коробов М. В. Производство активностей / М. В. Коробов // Химическая энциклопедия : в 5 т. / редкол. : Зефиоров Н. С. (глав. ред.) [и др.]. – М. : Научное издательство «Большая Российская энциклопедия», 1995. – Т. 4. – С. 188.
21. Китикова Н. В. Влияние термической обработки на сорбционную активность фосфатов кальция и магния / Н. В. Китикова, И. Л. Шашкова, А. Г. Дьяченко // Журн. прикл. химии. – 2002. – Т. 75, № 2. – С. 211–216.
22. Швець О. М. Сорбційні властивості термо- і хімічно модифікованих зразків базальтового туфу / О. М. Швець, А. Г. Волощук // Сучасні напрямки розвитку хімії : міжнар. конф. студ. та аспір., 21–25 вер. 2004 р.: тези доп. – Одеса, 2004. – С. 131.
23. Волощук А. Г. Вплив хіміко-термічного модифікування на фізико-хімічні властивості базальтового туфу / А. Г. Волощук, В. В. Цимбалюк, І. М. Кобаса // Наук. вісник Чернів. унів. Серія : Хімія. – Чернівці : Рута, 2009. – Вип. 453. – С. 63–68.
24. Абляев Э. Ш. Редокс-центры природных минеральных сорбентов при активации / Э. Ш. Абляев // Узбекский хим. жур. – 1989. – № 2. – С. 15–18.
25. Чернявская Н. Б. Адсорбция цеолитами катионов в зависимости от их строения / Н. Б. Чернявская // Журн. общ. химии. – 1977. – Т. 47, № 9. – С. 1933–1936.
26. Тарасевич Ю. И. Строение и химия поверхности слоистых силикатов / Ю. И. Тарасевич. – К. : Наукова думка, 1976. – 370 с.
27. Кіосе Т. О. Хімічно-модифіковані базальтові туфи. Отримання, властивості та використання : автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. хім. наук : спец. 02.00.01 «Неорганічна хімія» / Т. О. Кіосе. – Одеса, 2011. – 21 с.
28. Structural studies of natural heulandite using infrared spectroscopy / M. S. Joshi, V. V. Joshi, A. L. Choudhari, M. W. Kasture // Materials Chemistry and Physics. – 1997. – V. 48, Iss. 2. – P. 160–163.
29. Рентгенофазовое исследование Pd (II)-Cu (II) катализатора, закрепленного на базальтовом туфе / Т. Л. Ракитская, Л. И. Резник, Т. О. Кіосе [и др.] // Вісник Одеського національного університету. Серія : Хімія. – 2007. – Т. 12, Вип. 2. – С. 99–110.
30. Sari A. Adsorption of Pb (II) and Cr (III) from aqueous solution on Celtek clay / Ahmet Sari, Mustafa Tuzen, Mustafa Soylak // Journal of Hazardous Materials. – 2007. – V. 144, № 1–2. – P. 41–46.
31. Cakicioglu-Ozkan F. The effect of HCl treatment on water vapor adsorption characteristics of clinoptilolite rich natural zeolite / F. Cakicioglu-Ozkan, S. Ulku // Microporous and Mesoporous Materials. – 2005. – V. 77, Iss. 1. – P. 47–53.
32. Elaiopoulos K. Mineralogical study and porosimetry measurements of zeolites from Scaloma area, Thrace, Greece / K. Elaiopoulos, Th. Perraki, E. Grigoropoulou // Microporous and Mesoporous Materials. – 2008. – V. 112, Iss. 1–3. – P. 441–449.
33. ІЧ-спектральні характеристики природного та хімічно-модифікованого базальтового туфу / Т. Л. Ракитська, Т. О. Кіосе, С. Е. Самбурський [та ін.] // XII наук. конф. «Львівські хімічні читання – 2009», 1–4 черв. 2009 р. : зб. наук. пр. – Львів : Вид. центр Львів. нац. ун-ту ім. І. Франка, 2009. – С. Н-2.
34. Mozgawa W. Application of vibrational spectra in the studies of cation sorption on zeolites / W. Mozgawa, T. Bajda // J. Mol. Struct. – 2006. – № 792–793. – P. 170–175.
35. ИК-спектры сколезита Грузии / Г. В. Цицишвили, С. Л. Уротадзе, Г. П. Цинкаладзе [и др.] // Укр. хим. журн. – 2003. – Т. 69, № 8. – С. 101–103.

36. Чарквиани М. К. Инфракрасная спектроскопия природных высококремнистых цеолитов / М. К. Чарквиани, Г. В. Цицишвили, Г. П. Цинцаладзе // Клиноптилолит. – Тбилиси: Мецниереба. – 1977. – С. 259–263.
37. The catalytic activity of cobalt-exchanged mordenites for the abatement of NO with CH₄ in the presence of excess O₂ / M. C. Campa, I. Luisetto, D. Pietrogiamomi, V. Indovina // Applied Catalysis B : Environmental. – 2003. – V. 46, Iss. 3. – P. 511–522.
38. Термодесорбція води й адсорбційні властивості закарпатських цеолітів / В. Закордонський, В. Василечко, П. Сташук, Г. Гришук // Вісн. Львів. унів. Сер. хім. – 2004. – Вип. 44. – С. 247–256.
39. Тарасевич Ю. И. Адсорбция на глинистых минералах / Ю. И. Тарасевич, Ф. Д. Овчаренко. – К.: Наукова думка, 1975. – 351 с.
40. Троцький В. І. Адсорбція стічних вод хімічно-активованими цеолітами / В. І. Троцький, Я. М. Ханік, С. Г. Ягольник // Наук. вісн. УкрДЛТУ. – Львів: УкрДЛТУ. – 2004. – Вип. 14.4. – С. 265–268.
41. Badania nad przydatnością zakarpatskiego klinoptylolitu do adsorpcji chloroformu z roztworów wodnych / V. O. Vasylechko, L. O. Lebedynets, G. V. Gryshouk, R. Lebeda // Ochrona Srodowiska. – 1998. – № 3. – S. 27–30.
42. Адсорбція Європію на закарпатському клиноптилоліті / В. Василечко, Г. Гришук, М. Дерев'янка [та ін.] // Вісн. Львів. унів. Сер. хім. – 2008. – Вип. 49, Ч. 1. – С. 170–179.

Одержано редакцією 17.02.2014

Прийнято до публікації 05.03.2014

Аннотация. Цимбалюк В. В. Воздействие кислотного модифицирования на состав и структуру базальтового туфа. *Исследовано влияние природы кислоты на степень декаатионирования, статическую обменную емкость, интенсивность дифракционных максимумов базальтового туфа. Обработка базальтового туфа в растворах HCl и H₂SO₄ не влечет к появлению новых дифракционных максимумов. Этот факт свидетельствует о том, что в результате кислотной обработки в растворе HCl не образуются малорастворимые химические соединения, которые могут формировать новые фазы в составе базальтового туфа. Наличие дифракционных максимумов, которые симбатно меняют свою интенсивность при обработке в H₂SO₄ и HCl, указывает на то, что характер химических процессов, которые вызывают эти изменения, не зависит от природы кислоты. Проведен детальный ИК-спектральный и термогравиметрический анализ кислотно модифицированных образцов базальтового туфа. Спектры образцов существенно отличаются в области частот 3523–3628 см⁻¹, что характеризует наличие и относительную силу брэнстедовских кислотных центров Si-(OH)-Al. Частота колебаний -ОН группы для кислотно модифицированных образцов уменьшается с увеличением силы кислоты. Показано, что путем модифицирования природного базальтового туфа можно целенаправленно изменять природу и концентрацию поверхностных активных центров и создавать сорбенты с прогнозируемыми свойствами.*

Ключевые слова: базальтовый туф, кислотное модифицирование, декаатионирование, обменная емкость, ИК-спектры, сорбент.

Summary. Tsymbalyuk V. V. Impact of acid modification on the composition and structure of basalt tuff. *The influence of acid nature on the decationization degree, static exchange capacity and intensity of diffraction maxima of basaltic tuff (BT) is studied. The acidic activation of the BT sorption properties is related with ion-exchange processes at the absorbent-adsorbate separation boundary; this proceeds with participation of the surface hydrogen ions viz., $nH^+(s) + Me^{n+}(v) = nH^+(v) + Me^{n+}(s)$. In the case of the hydrochloric and sulfuric acid treatment a leaching of the oxide phases from the BT surface occurs; this results in rising of the surface defects. The basaltic tuff treatment in the HCl and H₂SO₄ solutions*

does not lead to appearance of new diffraction maxima. The latter fact suggests that the acidic treatment in the HCl solution does not yield slightly soluble compounds, which could form new phases as a part of basaltic tuff. The presence of diffraction maxima, which change their intensity symbatically during the HCl and H₂SO₄ treatment, indicates that the character of chemical processes that cause these changes does not depend on the acid nature. A detailed analysis of the acid modified samples of the basaltic tuff is performed by IR-spectroscopy and thermogravimetry techniques. The spectra significantly differ in the frequency range of 3523–3628 cm⁻¹ that characterizes the presence and relative power of the Brønsted acid sites, namely, the Si-(OH)-Al. The OH-group vibration frequency in the acid modified samples decreases with increasing the acid power. The results of IR-spectroscopic analysis of the chemically modified BT samples allows one to conclude that acidic modification of natural BT facilitates obtaining of an effective sorbent suitable for multifield usage, particularly in water treatment technology. It has been shown that new sorbents with predictable properties can be modeled by a direct change of the nature and concentration of the surface active sites during modification of natural basaltic tuff samples.

Keywords: basaltic tuff, acidic modification, decationization, exchange capacity, IR-spectra, sorbent.

УДК 547.92

В. А. Минаева, О. П. Черкасова, А. В. Хмара,
Г. В. Барышников, Б. Ф. Минаев

СПЕКТРАЛЬНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ТЕРАГЕРЦОВОГО ПОГЛОЩЕНИЯ И КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ КОРТИКОСТЕРОНА, ДЕЗОКСИКОРТИКОСТЕРОНА, АЦЕТАТА ДЕЗОКСИКОРТИКОСТЕРОНА И АЦЕТАТА КОРТИКОСТЕРОНА

Методом функционала плотности B3LYP в базисе 6-31G(d) проведены расчеты равновесных молекулярных геометрий, колебательных частот, интенсивностей полос терагерцового поглощения и активностей линий нерезонансного комбинационного рассеяния кортикостероидных гормонов кортикостерона, дезоксикортикостерона, дезоксикортикостерон ацетата и кортикостерон ацетата, проявляющих минералокортикоидное действие. Рассчитанные значения активностей нормальных колебаний преобразованы в интенсивности. На основе квантово-химических расчетов частот и форм нормальных колебаний этих молекул проведено отнесение полос терагерцового поглощения и линий комбинационного рассеяния в экспериментальных спектрах. Сравнение рассчитанных спектров с экспериментальными данными позволяет провести надежное отнесение всех наблюдаемых полос терагерцового поглощения и линий в спектрах комбинационного рассеяния. Результаты квантово-химических расчетов хорошо согласуются с экспериментальными данными. Отклонения могут быть связаны с межмолекулярным взаимодействием и специфическими эффектами кристаллической упаковки. Дано объяснение соответствующим частотным сдвигам при изменении морфологии молекулы.

Теоретическими расчетами и экспериментальными исследованиями показано, что низкочастотные экспериментальные спектры комбинационного рассеяния дают больше информации при самых низких частотах ($14\text{--}40\text{ см}^{-1}$) по сравнению со спектрами терагерцового поглощения в этой области частот. Спектры терагерцового поглощения более чувствительны к изменению молекулярной структуры при введении различных функциональных групп.

Ключевые слова: *кортикостероидные гормоны, теория функционала плотности, приближение B3LYP/6-31G(d), нормальное колебание, спектр терагерцового поглощения, спектр комбинационного рассеяния.*

Введение

Терагерцовая область, лежащая в электромагнитном спектре между микроволновой и инфракрасной областью в пределах $0.3\text{--}20\text{ ТГц}$, что соответствует длинам волн от 900 до 15 микрон, до недавнего времени была мало востребована, что было связано с отсутствием хороших источников излучения в этой области спектра. Благодаря развитию методов генерации терагерцового излучения на базе мощных пикосекундных лазеров, твердотельных квантовых каскадных терагерцовых лазеров, источников, основанных на электронных пучках, в последние двадцать пять лет резко возрос интерес к исследованиям в терагерцовой области [1]. Однако до последнего времени отсутствовали оптимальные по параметрам терагерцовые спектроскопические системы, которые бы удовлетворяли задачам широкого практического применения терагерцовой спектроскопии. После изобретения терагерцовых спектрометров временного разрешения (Terahertz time-domain spectroscopy, THz-TDS) наблюдается прорыв в широком применении уникальных свойств ТГц излучения. В этих устройствах короткие импульсы терагерцового излучения генерируются с помощью фемтосекундных лазеров, проходят через исследуемый объект (или отражаются от него), а затем регистрируются в режиме реального времени.

По сравнению с традиционными методами детектирования, такими как инфракрасная (ИК) спектроскопия, рентгеновские методы и другие способы радиационного зондирования, терагерцовая спектроскопия имеет ряд преимуществ, связанных с особенностями терагерцового излучения, а именно способностью проникать через многие непроводящие объекты, мутные среды и мелкодисперсные материалы; в отличие от рентгеновской радиации, это неионизирующее излучение и поэтому можно детектировать образцы без разрушения. Важным преимуществом является также разрешение по времени в методе THz-TDS. В диапазон терагерцовых частот попадают резонансные частоты возбуждения многих практически важных объектов: биологических молекул (ДНК, белков, аминокислот), медицинских препаратов, взрывчатых веществ, сверхпроводников и других материалов [2–5]. ТГц спектры дают больше информации о коллективных колебательных модах и более чувствительны к изменениям молекулярной структуры, окружающим элементам и межмолекулярным взаимодействиям по сравнению с ИК спектрами. Таким образом, по спектру прошедшего или отраженного импульсного излучения можно судить о составе и особенностях строения объекта, исследовать динамику протекания физических, химических и биологических процессов.

В ряде работ [5–9] исследованы колебательные спектры ТГц поглощения и комбинационного рассеяния (КР) кортикостероидных гормонов кортизола, кортизона и его ацетата, относящихся по механизмам своего действия к глюкокортикоидным гормонам. В данной работе исследованы спектральные особенности

кортикостероидных гормонов кортикостерона (КС), дезоксикортикостерона (ДКС), дезоксикортикостерон ацетата (ДКСА) и кортикостерон ацетата (КСА) (рис. 1), оказывающих влияние на водно-солевой обмен, то есть имеющих и минералокортикоидное действие.

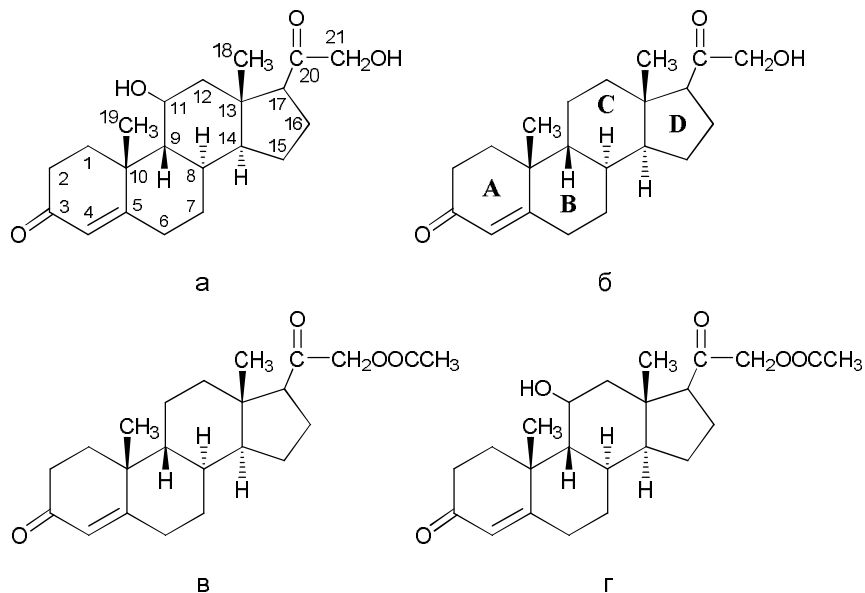


Рис. 1. Структуры молекул кортикостерона (а), дезоксикортикостерона (б), дезоксикортикостерон ацетата (в) и кортикостерон ацетата (г). На примерах (а) и (б) дана нумерация атомов углерода и обозначение колец, соответственно

В организме человека минералокортикоидные гормоны синтезируются в надпочечниках из общего предшественника прогестерона. В эндоплазматическом ретикулуме клеток клубочковой зоны коры надпочечников человека из прогестерона под действием фермента P450c21 (CYP21, цитохром P450 21-гидроксилаза) происходит образование 11-дезоксикортикостерона, обладающего слабым минералокортикоидным действием, который затем транспортируется в митохондрии, либо секретируется в кровь. В митохондриях клеток коры надпочечников под действием фермента P450c11 (11 β -гидроксилирование) из него образуется кортикостерон, имеющий более выраженную глюкокортикоидную активность, который, в свою очередь под действием фермента альдостерон-синтазы превращается в основной минералокортикоидный гормон человека – альдостерон [10]. По современным представлениям только альдостерон можно отнести к чисто минералокортикоидному гормону. КС у крыс – основной глюкокортикоидный гормон, у человека он также проявляет в большей степени глюкокортикоидное действие. ДКС, благодаря своей структуре, проявляет и минералокортикоидное и глюкокортикоидное действие. Считают, что жесткость кольца А связана с проявлением преимущественно глюкокортикоидных свойств, а жесткость кольца С – минералокортикоидных [11, 12]. Незначительные отличия в структуре гормонов вносят существенный вклад в изменение конформации молекул [13, 14], их физико-химические характеристики [15] и биологические свойства [16]. Так как биологическое действие исследуемых гормонов осуществляется через взаимодействие со специфическими рецепторами [17], то особенности их строения и конформационная подвижность молекул оказывают влияние и на проявление биологических свойств [12, 18]. КС и ДКС особенно интересны тем, что при их сравнении наиболее ярко проявляется влияние гидроксигруппы в 11-м положении стероидного кольца – резко

изменяется биологическая активность. У глюкокортикоидных гормонов кортизола и кортизона такого отличия в биологической активности не наблюдается; при замене гидроксигруппы в 11-м положении стероидного кольца на кетогруппу наблюдается только глюкокортикоидная активность, хотя она составляет лишь 70% активности кортизола [19, 20].

Исследуемые в данной работе гормоны хорошо изучены физико-химическими методами анализа, известны их спектры ультрафиолетового поглощения, поглощения в ИК диапазоне частот [21], спектры комбинационного рассеяния света. Однако нет полного описания спектров поглощения и комбинационного рассеяния в терагерцовой области, соотнесения наблюдаемых частот колебаний с электронным строением гормонов.

Целью данной работы было провести полное отнесение полос в спектрах терагерцового (ТГц) поглощения и комбинационного рассеяния (КР) кортикостероидных гормонов кортикостерона, дезоксикортикостерона, ацетата дезоксикортикостерона и ацетата кортикостерона на основе результатов квантово-химических расчетов и сравнения их с экспериментальными данными. Важным заданием, выполненным в данной работе, является сопоставление информативности спектров исследуемых минералокортикоидных гормонов в области очень низких частот.

Материалы и методы

Синтетические стероидные гормоны кортикостерон (4-прегнен-11 β ,21-диол-3,20-дион), дезоксикортикостерон (4-прегнен-21-ол-3,20-дион), дезоксикортикостерон ацетат (4-прегнен-21-ол-3,20-дион 21-ацетат), кортикостерон ацетат (4-прегнен-11 β ,21-диол-3,20-дион 21-ацетат) были получены из фирмы Koch-Light Laboratories Ltd и использовались в работе без дополнительной очистки. Из сухих препаратов готовили таблетки диаметром 5 мм и толщиной 200–300 мкм. Спектры ТГц поглощения и показателя преломления записывали в диапазоне 7–100 см⁻¹ на ТГц импульсном спектрометре, подробно описанном в работе [22]. Спектры КР записывали на приборе T64000 Horiba Jobin Yvon (Франция) в диапазоне 14–3200 см⁻¹, используя в качестве источника возбуждения аргоновый лазер, излучающий на длине волны 514.5 нм. Все исследования проводили при комнатной температуре (297 К).

Структуры молекул исследуемых гормонов оптимизировали в рамках теории функционала плотности [23, 24] методом B3LYP в базисе 6-31G(d) с использованием программного пакета Gaussian 03 [25]. На основе этого метода рассчитывались также частоты нормальных колебаний (НК). Все частоты НК были действительными, что указывает на нахождение истинного минимума на гиперповерхности полной энергии молекул. Рассчитанные частоты НК сравнивались с экспериментальными частотами без использования масштабирующего множителя.

Рассчитанные методом функционала плотности значения активностей нормальных колебаний (НК) в спектрах КР (S_i) не идентичны интенсивностям комбинационного рассеяния, наблюдаемым экспериментально. Активность колебания при комбинационном рассеянии света, как известно, рассчитывается через производную от поляризуемости электронной оболочки по нормальной координате. Напомним, что в использованной нами теории функционала плотности все параметры электронных оболочек молекул рассчитываются из первых принципов вместе с минимизацией полной энергии в рамках данного B3LYP функционала. Для преобразования активности КР в соответствующую интенсивность для i -той нормальной моды (I_i) нами использована формула пересчета, применяемая в работе [26]:

$$I_i = \frac{f(v_0 - v_i)^4 S_i}{v_i \left[1 - \exp\left(-\frac{hc_0 v_i}{kT}\right) \right]}, \quad (1)$$

где v_0 – рабочая частота лазера (19436.4 см^{-1}), v_i – частота i -той нормальной моды (см^{-1}), c_0 – скорость света в вакууме ($2.9979 \cdot 10^{10} \text{ см/с}$), h – постоянная Планка ($6.6261 \cdot 10^{-27} \text{ эрг}\cdot\text{с}$), k – постоянная Больцмана ($1.3806 \cdot 10^{-16} \text{ эрг/К}$), f – произвольно выбранный фактор пересчета интенсивности всех пиков.

Рассчитанные значения I_i были нормированы к единице для сравнения с соответствующими экспериментальными спектрами.

Рассчитанные спектры исследуемых гормонов построены с помощью программы SWizard [27] (полуширина линии 10 см^{-1} , функция распределения Лоренца). Детальное отнесение линий в экспериментальных спектрах проведено на основе анимации НК с помощью программы GaussView 5.0. Нумерация всех НК дана в соответствии с возрастанием частот колебаний.

Результаты и обсуждение

Спектры ТГц поглощения. Экспериментальные спектры поглощения исследуемых гормонов в области $10\text{--}100 \text{ см}^{-1}$ приведены на рис. 2, теоретически рассчитанные – на рис. 3. Рассчитанные формы колебаний, их частоты и интенсивности НК представлены в табл. 1.

Теоретические спектры рассчитаны нами для изолированных молекул гормонов, а экспериментальные спектры получены для молекул, организованных в кристаллическую форму, где наблюдаются межмолекулярные взаимодействия и специфическое влияние кристаллической решетки. Низкочастотные молекулярные колебания в терагерцовом диапазоне очень чувствительны к таким воздействиям, в результате чего в спектрах могут появляться дополнительные полосы или, наоборот, некоторые полосы исчезают, что приводит к усложнению интерпретации экспериментальных спектров с помощью теоретических расчетов. Так, из рис. 3 и табл. 1 видно, что в теоретически рассчитанных спектрах вблизи 30 см^{-1} имеется интенсивная полоса поглощения, которая принадлежит качанию скелета молекулы со сгибанием и разгибанием, которое в спектроскопии называют английским термином «butterfly» (табл. 1, колебание v_1 ; рис. 4 а), и качанию скелета без изгиба (колебание v_2 , табл. 1). Однако в экспериментальных спектрах всех исследованных нами гормонов в области $0.2\text{--}1.2 \text{ ТГц}$ ($7\text{--}40 \text{ см}^{-1}$) полосы поглощения отсутствуют, что можно пояснить приведенными выше рассуждениями. В спектрах ДКА и КСА форма этой полосы изменяется (рис. 3, кривая 3 и 4 соответственно), поскольку вблизи 30 см^{-1} появляется новое колебание, принадлежащее качанию фрагмента при атоме углерода C^{17} (табл. 1). Модификация структуры молекулы, которая заключается в отсутствии группы ОН при атоме углерода C^{11} в молекуле ДКС и замене группы ОН на ацетатную группу в 21-ом положении стеранового кольца в молекулах КСА и ДКСА, приводит к сдвигу первой полосы поглощения в теоретически рассчитанном спектре на $2\text{--}4 \text{ см}^{-1}$.

Колебания v_3 и v_4 в теоретически рассчитанных спектрах поглощения КС, а также ДКС, смешиваются и образуют по одной полосе с $v_{\text{макс.}} = 60 \text{ см}^{-1}$ и плечом слева в КС и $v_{\text{макс.}} = 51 \text{ см}^{-1}$ с плечом справа в ДКС. В экспериментальных спектрах колебания v_3 и v_4 образуют отдельные полосы поглощения с максимумами при 54 и 66 см^{-1} в КС и 47 и 68 см^{-1} – в ДКС (рис. 2, 3, кривые 1, 2; табл. 1). В ДКСА и КСА эти два колебания вырождаются в одно колебание v_4 , которое образует в теоретически

рассчитанном спектре сильную полосу поглощения с максимумом при 55 см^{-1} в ДКСА (рис. 3, кривая 3; табл. 1) и 59 см^{-1} – в КСА (рис. 3, кривая 4; табл. 1). Поглощение, обусловленное качанием скелета и кручением фрагмента при атоме углерода C^{17} (колебание ν_5), слабее, поэтому полоса поглощения ν_5 перекрывается полосой ν_4 . Следует отметить, что в спектрах КС и ДКС полоса поглощения ν_5 имеет приблизительно на 20 см^{-1} большую частоту (табл. 1) и образует самостоятельную полосу вблизи 80 см^{-1} (рис. 3, кривые 1, 2). В экспериментальных спектрах поглощения наблюдается аналогичная тенденция.

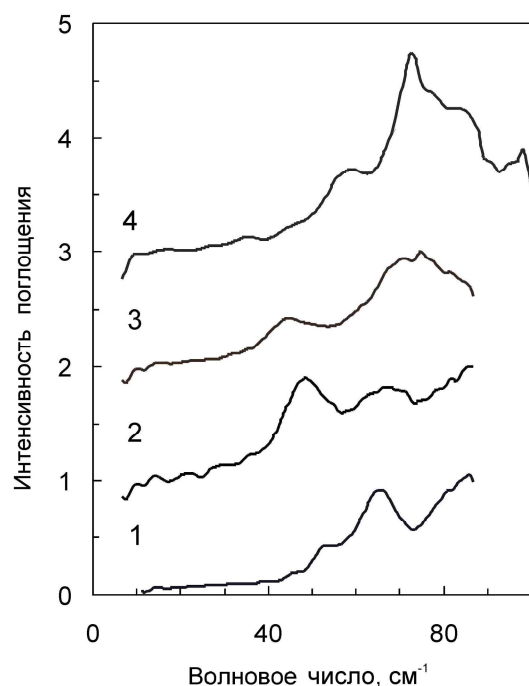


Рис. 2. Экспериментальные спектры поглощения кортикостерона (1), дезоксикортикостерона (2), дезоксикортикостерон ацетата (3) и кортикостерон ацетата (4)

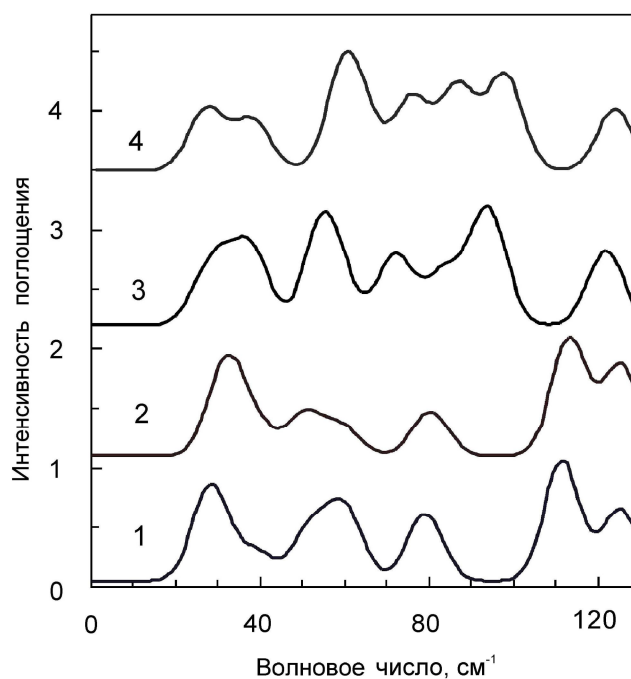


Рис. 3. Теоретические спектры поглощения кортикостерона (1), дезоксикортикостерона (2), дезоксикортикостерон ацетата (3) и кортикостерон ацетата (4)

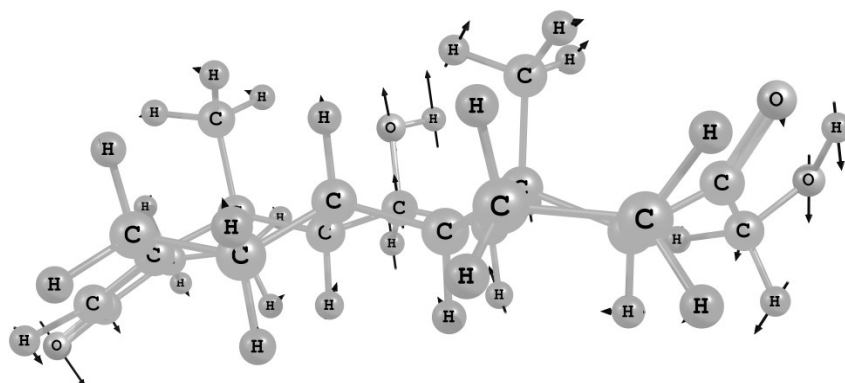


Рис. 4. Форма нормального колебания ν_1 молекулы кортикостерона

Таблиця 1

Експериментальні і теоретично розраховані методом функціонала густини B3LYP в базисі 6-31G(d) частоти, інтенсивності і форми коливань в спектрах кортикостерона, дезоксикортикостерона, дезоксикортикостерон ацетата і кортикостерон ацетата в терагерцової області. (Експериментальні частоти виділені жирним шрифтом)

Колибання	Кортикостерон				Дезоксикортикостерон				Ацетат дезоксикортикостерона				Ацетат кортикостерона			
	Мода	ν , см^{-1}	$I_{\text{ТГЦ}}$, КМ/МОЛЬ	$I_{\text{отн. КР}}$	Мода	ν , см^{-1}	$I_{\text{ТГЦ}}$, КМ/МОЛЬ	$I_{\text{отн. КР}}$	Мода	ν , см^{-1}	$I_{\text{ТГЦ}}$, КМ/МОЛЬ	$I_{\text{отн. КР}}$	Мода	ν , см^{-1}	$I_{\text{ТГЦ}}$, КМ/МОЛЬ	$I_{\text{отн. КР}}$
Качание фрагмента при C^{17}									ν_1	26 (24 КР)	0.43	1.00	ν_2	31 (36 КР)	0.23	0.50
Качание всего скелета со сгибанием и разгибанием (butterfly)	ν_1	28 (30 КР)	2.58	1,00	ν_1	32 (21 КР)	2,87	1.00	ν_2	30 (24 КР)	1.63	0.97	ν_1	26 (29 КР)	1.77	1.00
Качание скелета	ν_2	39	0.77	0.10	ν_2	39 (40 КР)	0.88	0.24	ν_3	38 (41 КР)	2.2	0.34	ν_3	37 (38 КР, 37 ТГЦ)	1.46	0.13
Качание скелета, сильнее кольцо А и фрагмент при C^{17}	ν_3	52 (53 КР, 54 ТГЦ)	1.38	0.24	ν_3	51 (54 КР, 47 ТГЦ)	1.30	0.15	ν_4	55 (54 КР, 61 ТГЦ)	2.99	0.37	ν_4	59 (61 КР, 60 ТГЦ)	2.93	0.28
	ν_4	60 (62 КР, 66 ТГЦ)	1.92	0.14	ν_4	59 (54 КР, 68 ТГЦ)	0.88	0.10								
Качание скелета, кручение фрагмента при C^{17}	ν_5	79 (93 КР, 86 ТГЦ)	1.80	0.18	ν_5	80 (71 КР, 80 ТГЦ)	1.37	0.19	ν_5	60 (71 ТГЦ)	0.62	0.04	ν_5	63 (60 ТГЦ)	1.10	0.07
τ (C^{23}H_3)									ν_6	72 (75 КР, 75 ТГЦ)	2.05	0.07	ν_6	75 (73 ТГЦ)	2.20	0.07
Качание фрагмента при C^{17} , τ (C^{23}H_3)									ν_7	84 (82 ТГЦ)	1.54	0.08	ν_7	86 (84 КР, 86 ТГЦ)	2.52	0.06
τ (C^{23}H_3)									ν_8	94	3.35	0.02	ν_9	98	0.35	0.03
Кручение фрагмента при C^{17} γ (C^{21}H_2) [в КСА и ДКСА нет γ (C^{21}H_2) но есть τ (C^{23}H_3)]	ν_6	112	3.21	0.02	ν_6	113	3.66	0.03	ν_9	98	0.10	0.07	ν_8	97 (98 ТГЦ)	2.52	0.03
Качание скелета, γ (C^{21}H_2) [в КСА и ДКСА нет γ (C^{21}H_2)]	ν_7	125 (120 КР)	1.90	0.04	ν_7	126	2.83	0.04	ν_{10}	122 (113 КР)	2.17	0.05	ν_{10}	123 (119 КР)	1.84	0.03

Примечания: $I_{\text{ТГЦ}}$ – інтенсивність терагерцового поглинання; $I_{\text{отн. КР}}$ – відносна інтенсивність ліній КР; γ – маятникове коливання; τ – крутильне коливання.

Замена группы OH на ацетатную группу в 21-ом положении стеранового кольца приводит к появлению в спектрах ДКСА ацетата и КСА ацетата поглощения в области $72\text{--}98\text{ см}^{-1}$, принадлежащего кручению метильных групп ацетатных фрагментов (табл. 1, рис. 3, кривые 3, 4). В экспериментальных спектрах это наблюдается в виде сложной полосы с несколькими плечами (рис. 2, кривые 3, 4). Кручение метильной группы C^{23}H_3 ацетатного фрагмента приводит также к уменьшению на 15 см^{-1} частоты колебания ν_9 в спектре поглощения ДКСА и ν_8 – КСА (рис. 5) по сравнению с колебаниями ν_6 КС и ДКС (табл. 1, рис. 3).

Вычисления, проведенные нами, показывают, что отсутствие колебания метильной группы ацетатного фрагмента не приводит к сдвигу частоты следующего колебания ν_{10} по сравнению с КС и ДКС (рис. 3; табл. 1, колебание ν_7), однако эта область частот не была экспериментально исследована.

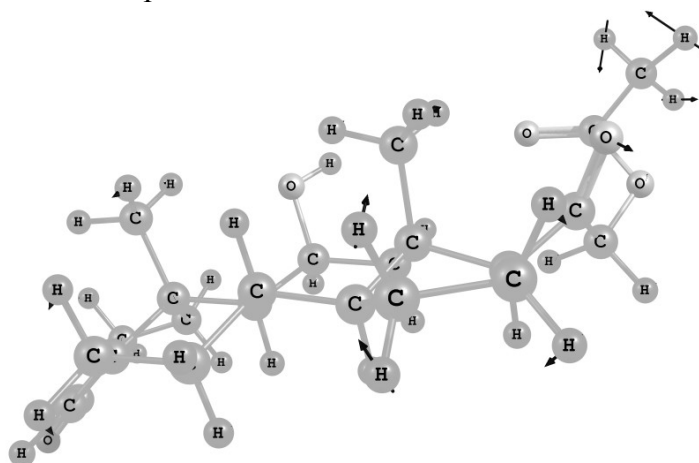


Рис. 5. Форма нормального колебания ν_8 молекулы кортикостерон ацетата

Спектры комбинационного рассеяния. Экспериментальные спектры КР исследуемых гормонов в области частот $14\text{--}130\text{ см}^{-1}$ приведены на рис. 6, теоретически рассчитанные – на рис. 7. В табл. 1 представлены формы колебаний, рассчитанные частоты и относительные интенсивности разрешенных в спектрах КР колебательных мод исследуемых гормонов и дано их отнесение в экспериментальном спектре КР.

В теоретически рассчитанных спектрах КР всех четырех исследованных гормонов можно выделить сильную линию вблизи 30 см^{-1} . В КС и ДКС она принадлежит качаниям скелета молекулы (колебание ν_1 и ν_2). В КСА и ДКСА самая низкочастотная линия в спектрах КР образована смешиванием трех колебаний: ν_1 , ν_2 и ν_3 (табл. 1). В экспериментальных спектрах КР, в отличие от экспериментальных спектров

ТГц поглощения, самые низкочастотные линии достаточно хорошо наблюдаются (рис. 6) и, в зависимости от соотношения интенсивностей КР, образуют либо одну (кривые 1 и 4) либо две самостоятельные линии (рис. 6, кривые 2 и 3). Модификация молекул гормонов дает в экспериментальных спектрах большее смещение для самой низкочастотной линии, по сравнению с расчетными данными (табл. 1).

Уширенная слабая линия в области $45\text{--}70\text{ см}^{-1}$ в теоретически рассчитанных спектрах комбинационного рассеяния КС и ДКС соответствует качанию скелета молекулы и фрагмента при атоме углерода C^{17} (колебания ν_3 и ν_4 , табл. 1; рис. 7, кривые 1, 2). Колебание ν_5 , соответствующее качанию скелета и кручению фрагмента при атоме углерода C^{17} , образует также слабую линию вблизи 80 см^{-1} . В экспериментальном спектре комбинационного рассеяния КС уширенную линию в области $45\text{--}80\text{ см}^{-1}$ с плечом слева мы соотносим с колебаниями ν_3 и ν_4 ,

рассмотренными выше, а линию 93 см^{-1} – с колебанием ν_5 . В экспериментальном КР спектре ДКС (рис. 6, кривая 2) линия 54 см^{-1} , по нашему мнению, принадлежит колебаниям ν_3 и ν_4 , а линия 71 см^{-1} – колебанию ν_5 (табл. 1). По сравнению с теоретическими расчетами наблюдается сдвиг линии ν_5 в ДКС на 9 см^{-1} в сторону меньших частот, а в КС – на 14 см^{-1} в сторону больших частот, что может быть обусловлено межмолекулярным взаимодействием и специфическим влиянием кристаллической решетки.

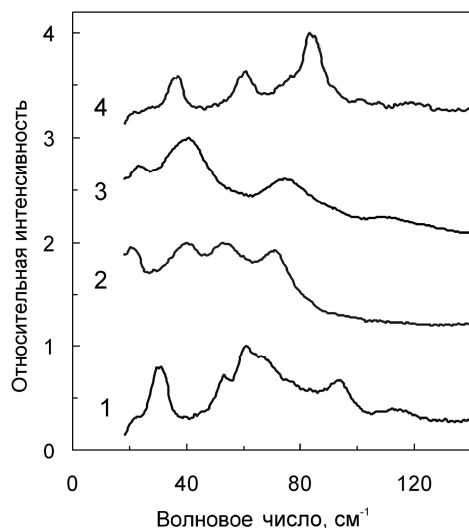


Рис. 6. Экспериментальные спектры КР кортикостерона (1), дезоксикортикостерона (2), дезоксикортикостерон ацетата (3) и кортикостерон ацетата (4)

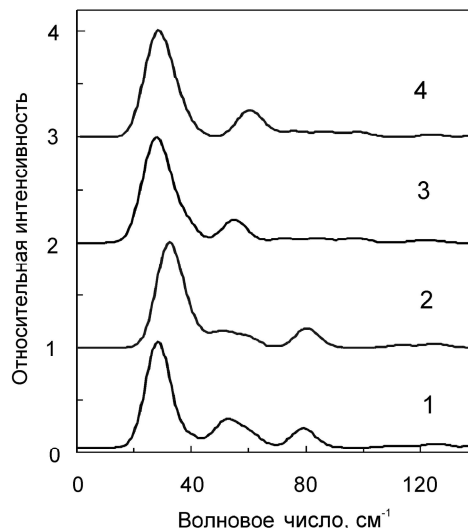


Рис. 7. Теоретические спектры КР кортикостерона (1), дезоксикортикостерона (2), дезоксикортикостерон ацетата (3) и кортикостерон ацетата (4)

В теоретически рассчитанных КР спектрах ДКСА и КСА (рис. 7, кривые 3, 4) вырожденное колебание ν_4 образует линию с частотами 55 и 59 см^{-1} соответственно ($\nu_{\text{эксп.}} = 54\text{ см}^{-1}$ (плечо справа) и 61 см^{-1}). Колебание ν_5 претерпевает сдвиг в сторону меньших частот приблизительно на 20 см^{-1} по сравнению с ДКС и КС, но соответствующие им линии в теоретически рассчитанных и экспериментальных КР спектрах ДКСА и КСА (рис. 7 и 6, кривые 3, 4) не представлены из-за низкой интенсивности (табл. 1).

Расчеты, проведенные нами, показывают, что в отличие от ТГц поглощения, комбинационное рассеяние проявляет слабую чувствительность к качанию и кручению метильной группы ацетатного фрагмента, маятниковому колебанию CH_2 -группы и кручению всего фрагмента при атоме углерода C^{17} (табл. 1). Поэтому в теоретически рассчитанных КР спектрах ДКСА, КСА, а также КС и ДКС (рис. 7) имеются лишь очень слабые линии, принадлежащие колебательным модам ν_6 – ν_{10} ДКСА и КСА (кривые 3 и 4 соответственно) и модам ν_6 , ν_7 КС и ДКС (соответственно кривые 1 и 2). В экспериментальных спектрах КР слабые линии налагаются и образуют хорошо наблюдаемые уширенные линии 120 см^{-1} – в КС, 75 и 113 см^{-1} – в ДКСА, 84 и 119 см^{-1} – в КСА.

Выводы

Экспериментальные спектры терагерцового поглощения и комбинационного рассеяния кортикостероидных гормонов кортикостерона, дезоксикортикостерона,

ацетата дезоксикортикостерона и ацетата кортикостерона интерпретированы на основе расчета спектров методом теории функционала плотности. Рассчитанные частоты скелетных колебаний молекул и деформационных колебаний функциональных групп хорошо согласуются с экспериментальными. Отмеченные нами отклонения могут быть связаны с межмолекулярными взаимодействиями и эффектами кристаллической упаковки. Дано объяснение соответствующим частотным сдвигам при изменении морфологии молекулы.

Теоретическими расчетами и экспериментальными исследованиями показано, что низкочастотные экспериментальные спектры комбинационного рассеяния дают больше информации при самых низких частотах ($14\text{--}40\text{ см}^{-1}$) по сравнению со спектрами терагерцового поглощения в этой области частот, в то время как спектры терагерцового поглощения более чувствительны к изменению молекулярной структуры при введении различных функциональных групп.

Проведенные исследования показали, что детальную интерпретацию спектров можно провести только путем сопоставления результатов теоретических и экспериментальных исследований.

Список используемой литературы

1. Кулипанов Г. Н. Генерация и использование терагерцового излучения: история и перспективы / Г. Н. Кулипанов // Вестн. НГУ. Серия Физика. – 2010. – Т. 5, В. 4. – С. 24–25.
2. Черкасова О. П. Терагерцовая спектроскопия биологических молекул / О. П. Черкасова, М. М. Назаров, А. П. Шкуринов, В. И. Федоров // Изв. вузов. Радиофизика. – 2009. – Т. LI, № 7–8. – С. 576–582.
3. Shihua Ma. The THz fingerprint spectra of the active ingredients of a TCM – Herba Ephedrae / M. Shihua, L. Guifeng, S. Xiyu, Z. Peng, J. Te, W. Wenfeng // Proc. of SPIE. – 2009. – Vol. 7277. – P. 727711 (1–10).
4. Guifeng Liu. Qualitative and quantitative study of isomeric compounds of aminophenol by THz-TDC / L. Guifeng, M. Shihua, M. Xiaojing, G. Min, W. Wenfeng, Z. Zhiyong // Proc. of SPIE. – 2008. – Vol. 6840. – P. 68400D (1–9).
5. Shihua Ma. THz spectra of cortisone and related medicine / Ma Shihua, Ge Min, Liu Guifeng, Song Xiyu, Zhang Peng, Wang Wenfeng // Proc. of SPIE. – 2009. – Vol. 7385. – P. 738520 (1–6).
6. Смирнова И. Структурно-чувствительные изменения в спектрах терагерцового поглощения ряда кортикостероидных гормонов / И. Смирнова, Е. Федуллова, М. Назаров, О. Черкасова // Вестн. НГУ. Серия Физика. – 2010. – Т. 5, №4. – С. 162–167.
7. Cherkasova O. Vibrational spectra of corticosteroid hormones in THz range / O. Cherkasova, M. Nazarov, D. Sapozhnikov, A. Mankova, E. Fedulova, V. Volodin, V. Minaeva, B. Minaev, G. Baryshnikov // Proceeding of SPIE. – 2010. – Vol. 7376. – P. 73760P-1–73760P-5.
8. Cherkasova O. P. Low-frequency vibrational spectra of corticosteroids / O. P. Cherkasova, M. M. Nazarov, D. A. Sapozhnikov, A. P. Shkurinov, V. A. Volodin, V. A. Minaeva, B. F. Minaev, G. V. Baryshnikov // ICONO-LAT-2010. International Conference on Coherent and Non-Linear Optics, Kazan, Russia, August 23-27, 2010.: theses of report – Kazan, 2010. – электрон.опт.диск, ITuH5.
9. Черкасова О. Температурная динамика низкочастотных спектров комбинационного рассеяния света прогестерона, 17α -гидроксипрогестерона и кортизона / О. Черкасова, В. Володин, В. Минаева, Б. Минаев, Г. Барышников // Вестник НГУ. Сер. Физика. – 2010. – Т. 5, В. 4. – С. 176–180.
10. Novikova L. A. From structure and functions of steroidogenic enzymes to new technologies of gene engineering / L. A. Novikova, Y. V. Faletrov, I. E. Kovaleva, S. Mauersberger, V. N. Luzikov, V. M. Shkumatov // Biochem. (Mosc.). – 2009. – Vol. 74, N 13. – P. 1482–1504.
11. Vinson G. P. The mislabelling of deoxycorticosterone: making sense of corticosteroid structure and function / G. P. Vinson // J. Endocrinol. – 2011. – Vol. 211. – P. 3–16.
12. Brookes J. C. System among the corticosteroids: specificity and molecular dynamics / J. C. Brookes, M. D. Galigniana, A. H. Harker, A. M. Stoneham, G. P. Vinson // J. R. Soc. Interface. – 2012, N 9. – P. 43–53.
13. Duax W. L. Atlas of steroid structure / W. L. Duax, D. A. Norton. – N. Y: Plenum press, 1975. – Vol. 1. – 473 p.
14. Dey R. Structure of de-oxy corticosterone (4-pregnen-21-ol-3,20-dione) / R. Dey, S. Roychowdhury, P. Roychowdhury, L. Righi // J. Chem. Crystallogr. – 1999. – Vol. 29, N 12. – P. 1271–1275.
15. Физер Л. Стероиды / Л. Физер, М. Физер. – М.: Мир, 1964. – 620 с.
16. Hukka T. H. Modeling the interaction between two- and four-ring progestin models and a silicone-based polymer model: a density functional theory study / T. H. Hukka, T. T. Pakkanen // J. Chem. Inf. Model. – 2007. – Vol. 47, N 2. – P. 535–546.

17. Puzianowska-Kuznicka M. Small-Molecule Hormones: Molecular Mechanisms of Action / M. Puzianowska-Kuznicka, E. Pawlik-Pachucka, M. Owczarz, M. Budzinska, J. Polosak // Int. J. Endocrinol. – 2013. – Vol. , Article ID 601246, 21 pages, <http://dx.doi.org/10.1155/2013/601246>.
18. Dey R. Homology Modelling of the Ligand Binding Domain of Mineralocorticoid Receptor: Close Structural Kinship with Glucocorticoid Receptor Ligand Binding Domain and their Similar Binding Mode with DOC (de-oxy corticosterone) / R. Dey, P. Roychowdhury // J. Biomol. Struct. Dyn. – 2002. – Vol. 20, N 1. – P. 21–29.
19. Досон Р. Справочник биохимика / Р. Досон, Д. Эллиот, У. Эллиот, К. Джонс. – М.: Мир, 1991. – 543 с.
20. Rousseau G. G. Structure-activity relationship for glucocorticoids-I: Determination of receptor binding and biological activity / G. G. Rousseau, J. P. Schmit // Journal of Steroid Biochemistry. – 1977. – Vol. 8, N9. – P. 911–919.
21. <http://www.aist.go.jp/RIODB/SDBS/> (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, date of access)]. 20)
22. Smirnova I. N. Lowest-lying vibrational signatures in corticosteroids studied by terahertz time-domain and Raman spectroscopies / I. N. Smirnova, D. A. Sapozhnikov, A. V. Kargovsky, V. A. Volodin, O. P. Cherkasova, R. Bocquet, A. P. Shkurinov // Vib. Spectrosc. – 2012. – Vol. 62. – P. 238–247.
23. Becke A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange / A. D. Becke // J. Chem. Phys. – 1993. – Vol. 98. – P. 5648–5652.
24. Becke A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior / A. D. Becke // Phys. Rev. A. – 1988. – Vol. 38, N 6. – P. 3098–3100.
25. Frisch M.J., et. al. *Gaussian 03*, revision C.02, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2004.
26. Polavarapu P. L. Ab initio vibrational Raman and Raman optical activity spectra / P. L. Polavarapu // J. Phys. Chem. – 1990. – Vol. 94, N 21. – P. 8106–8112.
27. Gorelsky S.I. SWizard program. http://www.sg_chem.net/. University of Ottawa, Canada, 2010.

Одержано редакцією	25.02.2014
Прийнято до публікації	06.03.2014

Анотація. Мінаєва В. О., Черкасова О. П., Хмара А. В., Баришніков Г. В., Мінаєв Б. П. Спектральні особливості терагерцового поглинання і комбінаційного розсіяння кортикостерону, дезоксикортикостерону, ацетату дезоксикортикостерону та ацетату кортикостерону *Методом функціоналу густини B3LYP у базисі 6-31G(d)* проведені розрахунки рівноважних молекулярних геометрій, коливальних частот, інтенсивностей смуг терагерцового поглинання та активностей ліній нерезонансного комбінаційного розсіяння кортикостероїдних гормонів кортикостерону, дезоксикортикостерону, ацетату дезоксикортикостерону та ацетату кортикостерону, які виявляють кортикостероїдну дію. Розраховані значення активностей нормальних коливань перетворені на відповідні значення інтенсивності. На основі квантово-хімічних розрахунків частот і форм нормальних коливань цих молекул проведено віднесення смуг терагерцового поглинання і ліній комбінаційного розсіяння в експериментальних спектрах. Порівняння розрахованих спектрів з експериментальними даними дозволяє виконати надійне віднесення всіх спостережуваних смуг терагерцового поглинання і ліній у спектрах комбінаційного розсіяння. Результати квантово-хімічних розрахунків добре узгоджуються з експериментальними даними. Відхилення можуть бути пов'язані з міжмолекулярними взаємодіями та специфічними ефектами кристалічної упаковки. Надано пояснення відповідним частотним зсувам при зміні морфології молекул. Теоретичними розрахунками і експериментальними дослідженнями показано, що низькочастотні експериментальні спектри комбінаційного розсіяння дають більше інформації при найнижчих частотах (14–40 см⁻¹) порівняно зі спектрами терагерцового поглинання в цій області частот. Спектри терагерцового поглинання є більш чутливими до зміни молекулярної структури шляхом введення різних функціональних груп.

Ключові слова: кортикостероїдні гормони, теорія функціоналу густини, наближення B3LYP/6-31G(d), нормальне коливання, спектр терагерцового поглинання, спектр комбінаційного розсіяння.

Summary. Minaeva V. A., Cherkasova O. P., Hmara A. V., Baryshnikov G. V., Minaev. B. F. **Spectral features of the terahertz absorption and Raman scattering of corticosterone, desoxicorticosterone, acetate desoxicorticosterone and acetate corticosterone.** Calculations of the equilibrium molecular structures, vibrational frequencies and intensity of the terahertz absorption and nonresonance Raman scattering of the corticosteroid hormones corticosterone, desoxicorticosterone, acetate desoxicorticosterone and acetate corticosterone are performed by the density functional method B3LYP in the bases 6-31G(d). All these hormones show the mineralcorticoide activity. The calculated values of vibration activity are transformed into intensity. On the ground of quantum-chemical method calculations of the frequency and form of normal vibrations of these molecules an assignment of the terahertz absorption bands and of the Raman scattering lines in the experimental spectra is presented. Comparison of the calculated and experimental data affords the reliable assignment of all terahertz absorption bands and nonresonance Raman scattering lines. Results of calculations are in a good agreement with the experimental data. Some deviations could be connected with the influence of intermolecular interaction and specific effects of the crystal packing. Explanation of the corresponding frequency shifts upon the molecular morphology changes is presented. By the theoretical calculations and experimental studies it is shown that the low-frequency Raman spectra provide more information at the most low frequencies ($14\text{--}40\text{ cm}^{-1}$) in comparison with the terahertz absorption spectra in this region. The THz absorption spectra are more sensitive to the molecular structure changes through the introduction of various functional groups.

Keywords: corticosteroids hormones, the density functional theory, the B3LYP/6-31G(d) approach, normal vibration, terahertz absorption spectra, Raman scattering spectra.

УДК 546.73

В. А. Литвин, М. О. Митник,
Я. Д. Король, Р. Л. Галаган

ДИФРАКТОМЕТРИЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРНИХ ОСОБЛИВОСТЕЙ НАНОЧАСТИНОК ЗАЛІЗА ТА КОБАЛЬТУ У СКЛАДІ МЕТАЛ-КАРБОНОВИХ НАНОКОМПОЗИТІВ

Формування наночастинок заліза та кобальту в процесі одержання метал-карбонів наноконкомпозитів при використанні у ролі металовмісних прекурсорів синтетичних фульватів та синтетичних гуматів цих металів характеризується рядом особливостей. Відомо, що при кімнатній температурі залізо має об'ємно-центровану кубічну решітку (ОЦК). Однак, для наночастинок цього металу, що формуються в умовах піролізу ферум(II) фульвату у атмосфері H_2 , стійкою модифікацією є форма з гранецентрованою кубічною решіткою (ГЦК). Форма з ОЦК решіткою також присутня, але її вміст не перевищує 10 % від вмісту ГЦК форми.

У ферум-карбонівому наноконкомпозиті, одержаному піролізом ферум(II) гумату у атмосфері H_2 форми ГЦК і ОЦК присутні у приблизно однакових кількостях. В обох випадках на дифрактограмах наноконкомпозитів фіксується рефлекс (002) від графіто-подібної фази (ГПФ) невідомої природи.

На дифрактограмах наноконкомпозитів, які добували піролізом кобальт(II) фульвату та кобальт(II) гумату у водневій атмосфері фіксуються лише рефлeksi від ГЦК решітки, яка за кімнатної температури не властива для

металічного кобальту. При температурі нижчій за 457°C кобальт зазнає поліморфного перетворення мартенситного типу, формуючи структуру з гексагональною щільною упаковкою.

Така поведінка нанокристалічного кобальту може бути пояснена тим, що в процесі формування нанокристалів з атомів розміри кристалітів залишаються менші від критичного розміру зародка, необхідного для початку росту гексагональної фази. Для випадку ферум-карбонowego нанокмползиту, одержаного з ферум(II) фульвату, критичний розмір в умовах піролізу досягається у значної частини зародків.

Ключові слова: синтетичні фульвати, синтетичні гумати, кобальт-карбоніві нанокмползити, ферум-карбоніві нанокмползити, рентгенівська дифрактометрія.

Вступ

Металічні наночастинки у карбонівих матрицях привертають увагу насамперед своїми каталітичними властивостями, які залежать від кристалічної структури металу. Для нанорозмірних систем стійкість різних кристалічних форм залежить від розміру кристалітів. Для металічного кобальту в роботах [1,2] було відмічено, що зменшення величини кристалітів до нанорозміру внаслідок пластичної деформації перешкоджає переходу високотемпературної ГЦК-фази у низькотемпературну гексагональну фазу. Зміна відношення кількості поверхневих атомів до їх загальної кількості при переході до нанокристалічного стану впливає також на температуру фазових переходів, магнітні та електричні властивості матеріалів.

Метою роботи було з'ясування відносної стійкості форм кристалічної структури наночастинок заліза та кобальту у метал-карбонівих нанокмползитах, одержаних піролізом синтетичних фульватів та синтетичних гуматів Кобальту і Феруму у відновлюючій атмосфері H_2 .

Матеріали та методика дослідження

Попередниками у синтезі метал-карбонівих нанокмползитів були синтетичні ферум(II) фульват, кобальт(II) гумат та ферум(II) фульват і ферум(II) гумат. Для одержання фульватів металів використовували фульвокислоту, синтезовану *ex tempore* з пірокатехіну масою 2.2 г за методикою, описаною у роботі [3]. До розчину фульвокислоти об'ємом 100 см^3 , попередньо нейтралізованого до $\text{pH} = 11$, додавали 20 см^3 1 М розчину солі відповідного металу. Осад, що випав, промивали декантацією, центрифугували при 3000 об/хв і висушували при 120°C .

Гумати металів одержували з гумінової кислоти, синтезованої за методикою, описаною в роботі [4]. Суспензію 2.0 г синтетичної гумінової кислоти у 100 см^3 води, нейтралізували лугом до значення $\text{pH} = 11$. До одержаного розчину додавали 20 см^3 1 М розчину солі відповідного металу і проводили кінцеві операції як і при синтезі фульватів.

Піроліз гуматів і фульватів проводили у трубчастій печі при температурі $1000 \pm 50^{\circ}\text{C}$ при постійному пропусканні H_2 . Час піролізу в усіх випадках складав 10 хв з моменту досягнення номінальної температури. Охолодження печі до кімнатної температури також проводилось при пропусканні водню.

Порошкоподібні продукти піролізу (метал-карбоніві нанокмползити) використовували для приготування зразків для дифрактометричного дослідження. Густу пасту, виготовлену шляхом змішування порошку з розведеною полівінілацетатною емульсією, наносили тонким шаром на скляну пластинку і висушували при кімнатній температурі. Дифрактограми знімали у випромінюванні $\text{FeK}\alpha$.

Результати та їх обговорення

Дифрактограми ферум-карбонівих і кобальт-карбонівих наноккомпозитів подано на рис. 1 і на рис. 2. Відомо, що при кімнатній температурі залізо має об'ємно-центровану кубічну решітку (ОЦК). Однак, для наночастинок цього металу, що формуються в умовах піролізу ферум(II) фульвату у атмосфері H_2 , стійкою модифікацією є форма з гранецентрованою кубічною решіткою (ГЦК). Форма з ОЦК решіткою також присутня, але її вміст не перевищує 10 % від вмісту ГЦК форми.

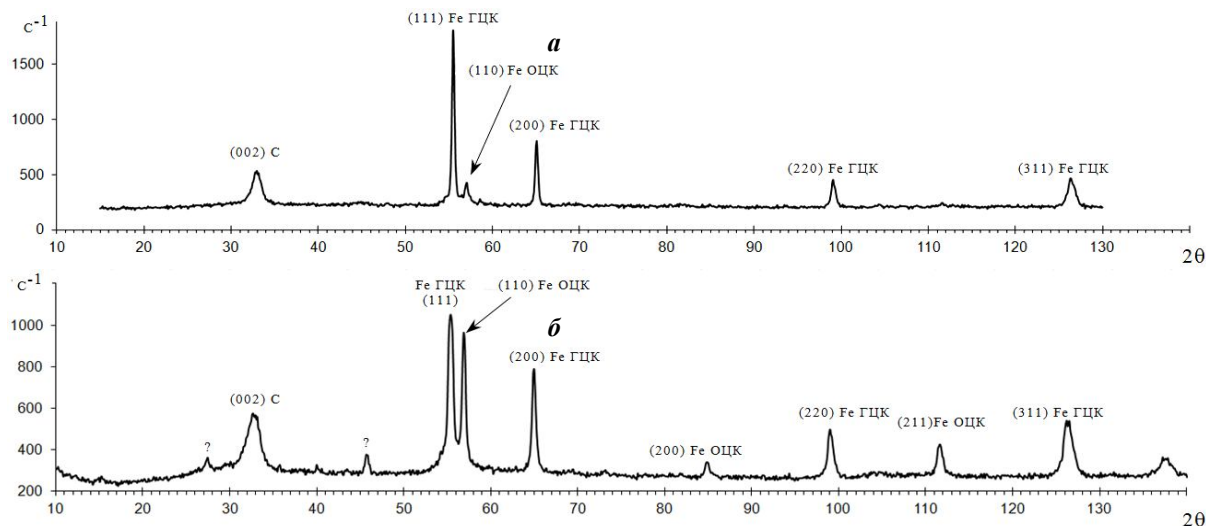


Рис. 1. Дифрактограми ферум-карбонівих наноккомпозитів, одержаних:
а) з ферум(II) фульвату, б) з ферум(II) гумату

На дифрактограмах кобальт-карбонівих наноккомпозитів, одержаних як з фульвату, так і з гумату Кобальту(II), фіксуються виключно рефлекси ГЦК-фази. Ця фаза за кімнатної температури не властива для металічного кобальту. При температурі нижчій за $457^\circ C$ кобальт зазнає поліморфного перетворення мартенситного типу, формуючи структуру з гексагональною щільною упаковкою.

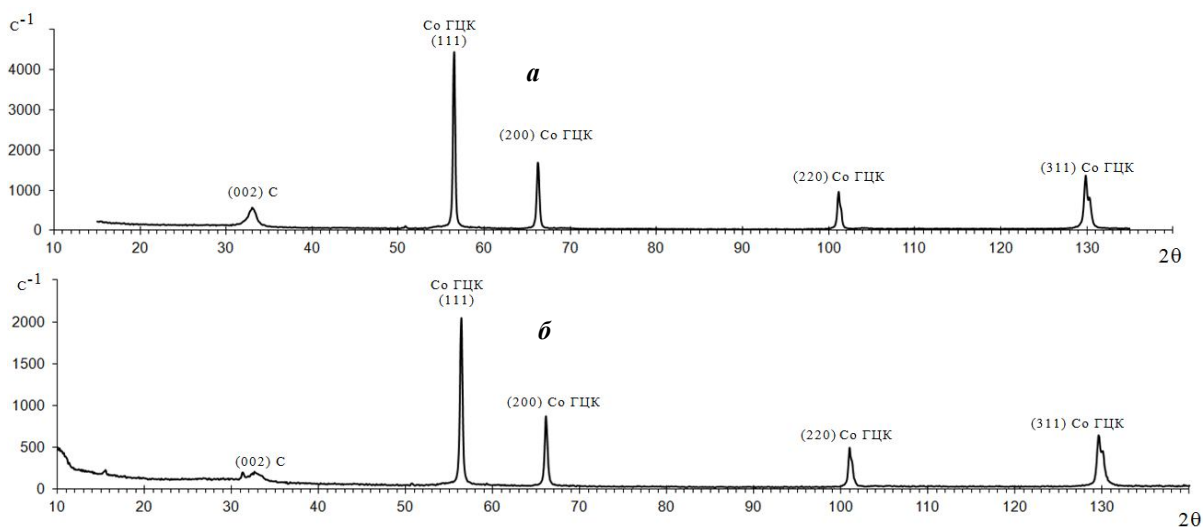


Рис. 2. Дифрактограми кобальт-карбонівих наноккомпозитів, одержаних:
а) з кобальт(II) фульвату, б) з кобальт(II) гумату

Розміри L областей когерентного розсіяння (ОКР) визначалися за шириною ліній на дифрактограмах (β), яка дорівнює різниці між загальною B та інструментальною шириною b , тобто $\beta = (B^2 - b^2)^{1/2}$. У загальному випадку при обчисленні розміру ОКР враховуються мікронапруги кристалічної ґратки згідно з формулою:

$$L = \frac{\lambda}{\beta \cdot \cos \theta} + 4\varepsilon \cdot \operatorname{tg} \theta,$$

де L – розмір ОКР, Å; λ – довжина хвилі рентгенівського випромінювання, Å; β – ширина лінії на половині висоти, радіани; θ – кут падіння променя на зразок; ε – мікронапруги кристалічної ґратки.

У нашій роботі другий доданок не враховувався, оскільки при формуванні металічної частинки «знизу вгору» немає причин для виникнення пластичної деформації. Одержані дані узагальнені в таблиці 1.

Таблиця 1

Типи ґратки і розміри ОКР синтезованих наноккомпозитів

Наноккомпозит	Кристалічна ґратка	Розмір ОКР, нм
Ферум-карбоновий з ферум(II) фульвату	ГЦК	44
Ферум-карбоновий з ферум(II) гумату	ГЦК	19
Ферум-карбоновий з ферум(II) гумату	ОЦК	28
Кобальт-карбоновий з кобальт(II) фульвату	ГЦК	52
Кобальт-карбоновий з кобальт(II) гумату	ГЦК	48

Висновки

Проведено рентгено-дифрактометричне дослідження метал-карбонових наноккомпозитів Феруму і Кобальту, одержаних піролізом гуматів та фульватів цих металів. З'ясовано, що для наночастинок кобальту перехід до низькотемпературної гексагональної модифікації повністю загальмований. Пояснення цього факту ми вбачаємо в тому, що на завершальній стадії синтезу розмір кристалітів кобальту є менший за критичний розмір зародка нової фази.

Наночастинки заліза у ферум-карбонівому наноккомпозиті, одержаного піролізом ферум(II) фульват, мають ГЦК структуру, з незначною домішкою ОЦК частинок, тоді як у наноккомпозиті, добутому піролізом ферум(II) гумату, частинки з ГЦК і ОЦК ґратками присутні у приблизно рівних кількостях.

Список використаної літератури

1. Альмухаметов Р. Ф. Исследование структурных превращений в пластически деформированном кобальте / Р. Ф. Альмухаметов, Л. А. Габдрахманова // Физика твердого тела. – 2013. – Т. 55, № 1. – С. 7–9.
2. Валеев И. Ш. Термическое расширение кобальта в различных структурных состояниях / И. Ш. Валеев, В. И. Сергеев, Х. Я. Мулюков // Физика твердого тела. – 2009. – Т. 51, № 3. – С. 558–561.
3. Патент України № 78162, МПК⁶ C07C 37/00 / Спосіб одержання синтетичних фульватів / Галаган Р. Л.; заявл. 02.12.2005, опубл. 15.02.2007, Бюл. № 2.
4. Патент України № 94989, МПК⁶ C08G 8/00 / Спосіб одержання синтетичних гумінових кислот та їх застосування у синтезі наночастинок срібла / Галаган Р. Л., Литвин В. А.; заявл. 07.09.2009, опубл. 11.05.2010, Бюл. № 12.

Одержано редакцією 25.02.2014

Прийнято до публікації 06.03.2014

Аннотация. Литвин В. А., Мытник Н. А., Король Я. Д., Галаган Р. Л. Дифрактометрическое исследование структурных особенностей наночастиц железа и кобальта в составе металл-углеродных наноккомпозитов. Формирование наночастиц железа и кобальта в процессе получения металл-углеродных

наноккомпозитов при использовании в качестве металлосодержащих прекурсоров синтетических фульватов и синтетических гуматов этих металлов, характеризуется рядом особенностей. Известно, что при комнатной температуре железо имеет объемно-центрированную кубическую решетку (ОЦК). Однако, для наночастиц этого металла, что формируется в условиях пиролиза железо(II) фульвата в атмосфере H_2 , устойчивой модификацией является форма с гранецентрированной кубической решеткой (ГЦК). Форма с ОЦК решеткой также присутствует, но ее содержание не превышает 10 % от содержания ГЦК формы.

В феррум-углеродном наноккомпозите, полученном пиролизом железо(II) гумата в атмосфере H_2 , формы ГЦК и ОЦК присутствуют в примерно одинаковых количествах. В обоих случаях на дифрактограммах наноккомпозитов фиксируется рефлекс (002) от графитоподобной фазы (ГПФ) неизвестной природы.

На дифрактограммах наноккомпозитов, полученных пиролизом кобальт(II) фульвата и кобальт(II) гумата в водородной атмосфере, фиксируются только рефлексы от ГЦК решетки, которая при комнатной температуре не свойственна для металлического кобальта. При температуре ниже 457 °С кобальт претерпевает полиморфное превращение мартенситного типа, формируя структуру с гексагональной плотной упаковкой.

Такое поведение нанокристаллического кобальта может быть объяснено тем, что в процессе формирования нанокристаллов из атомов, размеры кристаллитов остаются меньше критического размера зародыша необходимого для начала роста гексагональной фазы. Для случая жеозо-углеродного наноккомпозита, полученного из железо(II) фульвата, критический размер в условиях пиролиза достигается у значительной части зародышей.

Ключевые слова: синтетические фульваты, синтетические гуматы, кобальт-углеродные наноккомпозиты, железо-углеродные наноккомпозиты, рентгеновская дифрактометрия.

Summary. Litvin V. A., Mytnik N. A., Korol J. D., Galagan R. L. **Diffraction study of the structural features of iron and cobalt nanoparticles as part of the metal-carbon nanocomposites.** Formation of iron and cobalt nanoparticles in the process of producing a metal-carbon nanocomposites for use as metal-containing precursors of synthetic humate and fulvates of these metals, characterized by several features. It is known that at room temperature, iron has a body-centered cubic lattice (bcc). However, nanoparticles of metal that formed under conditions of pyrolysis of ferrum(II) fulvates under H_2 , stable modification is a form with a face-centered cubic lattice (fcc). Form bcc lattice is also present, but its content does not exceed 10 % of the content of the fcc form.

In ferrum-carbon nanocomposite obtained by pyrolysis ferrum(II) humate under H_2 forms fcc and bcc are present in approximately equal amounts. In both cases, the diffraction patterns of nanocomposites fixed reflex (002) of graphite-like phase of unknown nature.

On the diffraction patterns of nanocomposites, prepared by pyrolysis of cobalt(II) fulvates and cobalt(II) humate in a hydrogen atmosphere are fixed only reflections from the fcc lattice, which at room temperature are not peculiar to metallic cobalt. At temperatures below 457 °C the cobalt transformation of the martensitic type, forming a structure with hexagonal close packing.

This behavior of nanocrystalline cobalt can be explained by the fact that during the formation of the nanocrystal atoms the crystallite sizes are smaller than the critical size necessary for starting nucleus growth of the hexagonal phase. For the case of ferrum-carbon nanocomposite obtained from ferrum(II) fulvates, the critical size in pyrolysis conditions is achieved in a significant part of nucleus.

Keywords: synthetic fulvates, synthetic humates, cobalt-carbon nanocomposites, ferrum-carbon nanocomposites, X-ray diffraction.

УДК 543.544-415.3

С.В. Шкурдода, В.В. Пасічник, К.П. Король,
Т.С. Нінова, Я.О. Культенко, Д. О. Воробйова**ПІДБІР СИСТЕМ РОЗЧИННИКІВ ДЛЯ ЯКІСНОГО ДОСЛІДЖЕННЯ
КАННАБІНОЇДІВ МЕТОДОМ ТОНКОШАРОВОЇ ХРОМАТОГРАФІЇ**

У роботі проведено дослідження з підбору та апробації систем розчинників для якісного визначення наявності та розділення основних каннабіноїдів: тетрагідроканнабінолу (ТГК), канабідіолу (КБД), каннабінолу (КБН) у рослинному матеріалі методом тонкошарової хроматографії. У роботі за результатами апробації систем петролейний ефір – діетиловий ефір (4:1), циклогексан – діетиловий ефір – діетиламін (22:10:1), гексан – діоксан – метанол (7:2:1) та бензен – гексан – діетиламін (25:10:1) встановлено, що ці системи не в повній мірі задовольняють вимогам для якісного визначення каннабісу та продуктів каннабісу в лабораторії. З'ясовано, що система з розчинником хлороформ має кращу роздільну здатність для розділення каннабіноїдів, ніж бензен. Виходячи з цього запропоновано використовувати хлороформ як основний розчинник в системі. Для підтвердження вказаних передбачень, було розраховано елююючу силу стандартних та запропонованих систем розчинників за рівнянням Снайдера для трьохкомпонентних систем. Експериментально встановлено, що системи розчинників хлороформ – петролейний ефір – діетиламін (28:5:1) та хлороформ – гексан – діетиламін (28:5:1) дають найкращі результати при ідентифікації основних каннабіноїдів, які містяться в каннабісі та його продуктах. Для використання системи розчинників в умовах лабораторії вказані системи дослідили на стійкість в часі. Встановлено, що вказані системи розчинників є стабільними у часі, селективними для розділення каннабіноїдів. Розділення каннабіноїдів в цих системах відбувається стабільно, дає відтворювані результати.

Ключові слова: метод тонкошарової хроматографії, системи розчинників, каннабіс, розділення каннабіноїдів, якісне визначення каннабіноїдів.

Вступ

Відділ спеціальних видів експертизи Науково-дослідного експертно-криміналістичного центру (НДЕКЦ) при УМВС України в Черкаській області акредитований за міжнародним стандартом ISO/IEC 17025 на право проведення експертиз наркотичних засобів, психотропних речовин, їх аналогів та прекурсорів.

Значну кількість експертиз по дослідженню наркотичних засобів, вилучених на території Черкаської області складають рослинні наркотики, в основному з рослин роду конопля (Cannabis). Це насамперед, такі наркотичні засоби, як каннабіс, смола каннабісу, екстракт каннабісу. Також значна кількість експертиз у відділі проводиться за матеріалами незаконного посіву рослин, вирощування яких підлягає ліцензуванню, насамперед рослин коноплі.

Для ідентифікації рослин коноплі, наркотичного засобу каннабісу та продуктів каннабісу, експертами під час проведення експертиз використовуються міжнародні методики згідно яких основними якісними показниками, що відносять досліджувану речовину до рослин роду коноплі (Cannabis), наркотичного засобу каннабіс та до продуктів каннабісу є наявність в досліджуваній речовині основних каннабіноїдів: тетрагідроканнабінолу (ТГК), канабідіолу (КБД), каннабінолу (КБН). За міжнародним стандартом ISO/IEC 17025 для їх ідентифікації необхідно використовувати адаптовані та валідовані до даної лабораторії методики [1, 2]. Однак методики, які опубліковані в літературних джерелах [3, 4, 5] та рекомендовані до застосування при експертних дослідженнях каннабісу та продуктів каннабісу, не в повній мірі задовольняють всім

вимогам для визначення каннабіноїдів методом тонкошарової хроматографії, насамперед щодо розділення каннабіноїдів в суміші.

Метою проведеної роботи є підбір та апробація систем розчинників для якісного визначення тетрагідроканнабінолу, каннабінолу та каннабідіолу в суміші для ідентифікації каннабісу та його продуктів методом тонкошарової хроматографії. Робота проводилася на базі лабораторії відділу спеціальних видів експертиз НДЕКЦ при УМВС України в Черкаській області. Дане дослідження є однією з складових для проведення валідації методики якісного дослідження каннабісу та його продуктів методом тонкошарової хроматографії.

Методика дослідження

I. Підготовка проб для аналізу. Свіжі (не висушені) рослини чи частини рослин сушили або природнім способом при кімнатній температурі на протязі декількох діб, або при температурі 70 °С до тих пір, поки листя не стане ламким. На цьому етапі вміст вологи в рослинах зазвичай складає 8–15 %. Потім відбирали частину висушеного матеріалу (використовуючи лише листя та суцвіття), подрібнювали до порошкоподібного стану та просіювали, використовуючи калібровані сита.

II. Підготовка проби для дослідження методом тонкошарової хроматографії (ТШХ). Для екстрагування відбирали частини рослин, в яких міститься максимальна кількість каннабіноїдів (суцвіття і верхнє листя). Достатня для екстрагування кількість вважається 0.5 г рослинної маси каннабісу або 0.1 г смоли каннабісу, або 0.05 г екстракту (масла) каннабісу. Екстрагування проводили згідно [3, 4, 5], відповідно до якого співвідношення розчин : екстрагент становить 1:10. Схема екстрагування розрахована для отримати розчину з концентрацією ТГК близькою до 0.5 мг/см³.

Екстрагування здійснювали при кімнатній температурі на протязі 15 хв в 5.0 см³ розчинника шляхом неперервного збовтування або в ультразвуковій ванні без нагрівання на протязі 10 хв, або при нагріванні до початку кипіння, не доводячи суміш до власне кипіння. Отриманий екстракт фільтрували крізь складчастий паперовий фільтр та використовували в хроматографічному дослідженні [6-13].

Оскільки каннабіноїди легко розчиняються в більшості органічних розчинників, для їх екстракції в рівній мірі підходять метанол, етанол, петролейний ефір, н-гексан, толуол, хлороформ та суміші розчинників: метанол : хлороформ (у співвідношенні 9:1) та деякі інші. При цьому неполярні розчинники, такі як н-гексан і петролейний ефір, дозволяють отримати відносно чистий екстракт, але при цьому екстраговані будуть лише нейтральні (вільні) каннабіноїди, тоді як інші розчинники та їх суміші забезпечують також кількісну екстракцію каннабіноїдних кислот [3].

Для дослідження брали стандартні розчини ТГК, КБН, КБД з вмістом діючих речовин 1 мг/см³, етанольний екстракт каннабісу та розчин смоли каннабісу з вмістом діючих речовин приблизно 1 мг/см³. По 3-4 мкл стандартних розчинів наносили на хроматографічну пластину «SORBFIL ПТСХ-АФ-А-УФ» виробництва ЗАТ «Сорбполімер».

Хроматографування проводили в насиченій камері з досліджуваною системою розчинників. Після піднімання лінії фронту розчинника на лінію фінішу, пластинку виймали з камери, підсушували в потоці теплого повітря до повного зникнення запаху розчинника. Хроматограму проявляли лужним розчином Тривкого синього Б. При цьому на хроматографічній пластинці спостерігалась серія забарвлених зон, за якими визначались R_f (R_f – відношення відстані від центру зони до лінії старту до відстані від лінії старту до лінії фронту) та колір виявлених зон.

Результати дослідження

Спираючись на відомі системи розчинників, які використовуються для ідентифікації каннабіноїдів методом ТШХ, нами проведено дослідження з апробації

основних систем (Табл. 1), які використовуються для якісного визначення каннабісу та його продуктів методом ТШХ [3, 4, 5].

Згідно [3] найбільш широкого застосування для якісного визначення каннабісу та його продуктів є система розчинників В, Е, систему D рекомендовано використовувати лише для розділення та ідентифікації каннабіноїдних кислот, оскільки вона не дозволяє забезпечити належне розділення КБН, ТГК і КБД, крім цього систему В не рекомендовано для застосування в літній період часу.

Таблиця 1

Системи розчинників

Назва системи	Розчинники	Співвідношення
А	бензен	100
В	петролейний ефір	80
	дітиловий ефір	20
С	циклогексан	52
	дізопропіловий ефір	40
	дітиламін	8
D	н-гексан	70
	діоксан	20
	метанол	10
Е	бензен	25
	н-гексан	10
	дітиламін	1

Результати практичного використання загальноприйнятих систем розчинників на придатність в умовах лабораторії відділу спеціальних видів експертиз НДЕКЦ при УМВС України в Черкаській області представлені в таблиці 2.

Таблиця 2

Використання загальноприйнятих систем розчинників на придатність в умовах лабораторії відділу спеціальних видів експертиз НДЕКЦ при УМВС України

№	Системи розчинників	Результати дослідження
1	Система петролейний ефір – дітиловий ефір (4:1)	В даній системі, розділення каннабіноїдів відбувається не на належному рівні, плями розмазані, ідентифікувати речовини важко. Система не працює при підвищеній температурі.
2	Система циклогексан – дітиловий ефір – дітиламін (22:10:1)	В даній системі розділення каннабіноїдів, які містяться в смолі каннабісу, на зони відбулось. Плями не чіткі, плоскої форми. Спостерігається значне проявлення «крайового ефекту». Середнє значення R_f для ТГК – 0.50, КБН – 0.43, КБД – 0.54.
3	Система гексан – діоксан – метанол (7:2:1)	Дана система розчинників не дає належного розділення каннабіноїдів. Тому цю систему не можливо використовувати для якісного визначення каннабісу та продуктів каннабісу.
4	Система бензен – гексан – дітиламін (25:10:1)	В даній системі розділення каннабіноїдів, які містяться в смолі каннабісу, на зони відбулось. Плями розмиті, яскравого кольору, мають овальну форму. Плями, які відповідають ТГК (червона) та КБД (оранжева), не мають чіткої межі розділу. Значення R_f для ТГК становить 0.44, КБН – 0.38, КБД – 0.49.

Виходячи з вищевикладеного, системи петролейний ефір – діетиловий ефір (4:1), циклогексан – діетиловий ефір – діетиламін (22:10:1), гексан – діоксан – метанол (7:2:1) та бензен – гексан – діетиламін (25:10:1) не в повній мірі задовольняють вимогам до систем розчинників для якісного визначення каннабісу та продуктів каннабісу в лабораторії відділу спеціальних видів експертиз НДЕКЦ при УМВС України в Черкаській області.

В подальшому, при підборі органічних розчинників для ідентифікації каннабіноїдів методом ТШХ було з'ясовано, що система з розчинником хлороформ має кращу роздільну здатність для розділення каннабіноїдів, ніж бензен. Виходячи з цього доцільно використати хлороформ як основний розчинник в системі.

Для підтвердження вказаних передбачень, нами було розраховано елююючу силу стандартних та запропонованих систем розчинників за рівнянням Снайдера [7] для трьохкомпонентних систем.

З проведених розрахунків витікає, що системи хлороформ – гексан – діетиламін (28:5:1) і хлороформ – петролейний ефір – діетиламін (28:5:1) у порівнянні з системою бензен – гексан – діетиламін (25:10:1) володіють сильнішими елююючими властивостями. Результати представлені в табл. 3.

Таблиця 3

Порівняльна таблиця систем розчинників за елююючою силою

Система розчинників	Елюююча сила системи, розрахована за рівнянням Снайдера
Циклогексан – діетиловий ефір – діетиламін (22:10:1)	0.25
Гексан – діоксан – метанол (7:2:1)	0.41
Бензен – гексан – діетиламін (25:10:1)	0.29
Хлороформ – гексан – діетиламін (28:5:1)	0.35
Хлороформ – петролейний ефір – діетиламін (28:5:1)	0.35

В подальшому, для ідентифікації каннабіноїдів методом ТШХ, нами була проведена апробація наступних систем розчинників:

1. хлороформ – діетиламін (28:1);
2. хлороформ – гексан – діетиламін (28:10:1);
3. хлороформ – гексан – діетиламін (28:5:1);
4. хлороформ – петролейний ефір – діетиламін (28:5:1).

Результати проведеної роботи наведені нижче:

Система хлороформ – діетиламін (28:1). До 28.0 см³ хлороформу додавали 1.0 см³ діетиламіну. В даній системі розчинників розділення каннабіноїдів ТГК, КБН та КБД, які містяться в смолі каннабісу, відбулось краще, ніж в системі з чистим хлороформом. Ця система, окрім основних, визначає ще й інші групи каннабіноїдів. Плями не розмиті, мають плоску форму, що дозволяє ідентифікувати ТГК, КБН та КБД. Середнє значення R_f для ТГК становить 0.66, КБН – 0.59, КБД – 0.71. Однак спостерігається поява «крайового ефекту». Отримана система дає хороші результати, однак значення R_f для каннабіноїдів високі.

Система хлороформ – гексан – діетиламін (28:10:1). Для зниження значення R_f основних каннабіноїдів і покращення розділення, нами використано додатково, як модифікатор гексан. Для цього до системи хлороформ – діетиламін (28:1) додавали 10.0 см³ гексану. В даній системі розчинників розділення каннабіноїдів ТГК, КБН та КБД відбувається повністю, що дає можливість їх ідентифікувати. Середнє значення R_f становить: для ТГК 0.45, КБН – 0.36, КБД – 0.54. Плями чіткі, витягнуті, колір яскравий.

Система хлороформ – петролейний ефір – діетиламін (28:5:1). До 28.0 см³ хлороформу додавали 5.0 см³ петролейного ефіру і 1.0 см³ діетиламіну. В даній системі розчинників розділення основних каннабіноїдів ТГК, КБН та КБД на зони відбувається повністю, дає позитивний результат щодо ідентифікації стандартних речовин. Також слід відмітити, що у вказаній системі розділення каннабіноїдів, які містяться в смолі каннабісу, відбулось найкраще. Окрім основних каннабіноїдів визначилися й інші групи каннабіноїдів. Плями чіткі, плоскої форми, що дозволяє ідентифікувати речовини. Середнє значення R_f становить: для ТГК – 0.74, КБН – 0.68, КБД – 0.80.

Підсумовуючи вищевикладене нами встановлено, що системи розчинників хлороформ – петролейний ефір – діетиламін (28:5:1) та хлороформ – гексан – діетиламін (28:5:1) дають найкращі результати при ідентифікації основних каннабіноїдів, які містяться в каннабісі та його продуктах.

Дослідження отриманих систем розчинників на стійкість. В результаті проведених досліджень серед розглянутих систем було підібрано дві системи розчинників, які дали потрібне розділення каннабіноїдних груп, що містяться в каннабісі та його продуктах. До них належать системи хлороформ – гексан – діетиламін (28:5:1) та хлороформ – петролейний ефір – діетиламін (28:5:1).

Для використання системи розчинників для якісного визначення каннабісу та продуктів каннабісу методом ТШХ, вказані системи досліджували на стійкість в часі. Дослідження проводили впродовж 6 днів, оскільки, зазвичай, система використовується не більше 7 днів, а потім її готують заново.

Система хлороформ – гексан – діетиламін (28:5:1). Для приготування системи розчинників брали 28.0 см³ хлороформу, 5.0 см³ гексану і 1.0 см³ діетиламіну. Для дослідження використовували стандартні скляні камери для хроматографування, які попередньо насичували сумішшю розчинників. Далі на пластинку наносили по 3–4 мкл стандартних розчинів каннабіноїдів ТГК, КБН, КБД з вмістом діючих речовин 1 мг/см³ та смоли каннабісу з приблизним вмістом діючих речовин 1 мг/см³ і проводили хроматографування. Хроматографування проводили на перший, другий, четвертий та шостий день. При цьому встановлено, що система стійка в часі, плями, які відповідають однаковим стандартним речовинам, знаходяться на одному рівні. За ними можна визначити значення R_f та ідентифікувати ТГК, КБД та КБН як за значенням R_f, так і за кольором забарвлених зон.

Система хлороформ – петролейний ефір – діетиламін (28:5:1). Для приготування системи розчинників брали 28,0 см³ хлороформу, 5,0 см³ петролейного ефіру і 1,0 см³ діетиламіну. Для дослідження використовували камери для хроматографування які попередньо насичували сумішшю розчинників. Далі на пластинку наносили по 3–4 мкл стандартних розчинів каннабіноїдів ТГК, КБН, КБД з вмістом діючих речовин 1 мг/см³ та смоли каннабісу з приблизним вмістом діючих речовин 1 мг/см³ і проводили хроматографування. Хроматографування проводили на перший, другий, четвертий та шостий день. При цьому встановлено, що система стійка в часі. Плями, які відповідають однаковим стандартним речовинам, знаходяться на одному рівні. За ними можна визначити значення R_f та ідентифікувати ТГК, КБД та КБН як за значенням R_f, так і за кольором забарвлених зон.

Підсумовуючи вищевикладене, нами зроблено висновки про те, що системи хлороформ – гексан – діетиламін (28:5:1) та хлороформ – петролейний ефір – діетиламін (28:5:1), які досліджувались, є селективними для розділення каннабіноїдів, насамперед ТГК, КБД та КБН, які містяться в каннабісі та його продуктах. Розділення каннабіноїдів в цих системах відбувається стабільно, дає відтворювані результати. Значення R_f для стандартних зразків ТГК, КБН і КБД та значення R_f для тих же каннабіноїдів в їх суміші однакові. Плями, які відповідають стандартним зразкам ТГК,

КБН і КБД, та плями, які відповідають ТГК, КБН і КБД в смолі каннабісу, знаходяться на одному рівні в усіх випадках. Дані системи розчинників стійкі в часі, однак спостерігається незначний «крайовий ефект» на шостий день використання.

Висновки

Проведено дослідження щодо підбору систем розчинників для покращення аналітичних методик якісного визначення каннабіноїдів, характерних для каннабісу та продуктів каннабісу (ТГК, КБД та КБН) методом тонкошарової хроматографії в умовах лабораторії відділу спеціальних видів експертиз НДЕКЦ при УМВС України в Черкаській області. Розраховано елююючу силу систем розчинників хлороформ – гексан – діетиламін (28:5:1) та хлороформ – петролейний ефір – діетиламін (28:5:1) і з'ясовано, що елюююча сила вказаних систем є вищою, ніж для систем розчинників, запропонованих стандартними методиками.

За результатами апробації підібраних систем встановлено, що вказані є стабільними у часі, селективними для розділення каннабіноїдів, насамперед ТГК, КБД та КБН, які містяться в каннабісі та його продуктах. Розділення каннабіноїдів в цих системах відбувається стабільно, дає відтворювані результати.

За результатами дослідження вказані системи можуть бути рекомендовані для впровадження у відділах спеціальних видів експертизи Експертної служби МВС України.

Список використаної літератури

1. ISO/IEC 17025:2005 General requirements for the competence of testing and calibration laboratories.
2. ДСТУ ISO\ IEC 17025-2006 Загальні вимоги до компетентності випробувальних та калібрувальних лабораторій.
3. Рекомендуются методы идентификации и анализа каннабиса и продуктов каннабиса (пересмотренное и дополненное издание) / Руководство для национальных лабораторий экспертизы наркотиков. Секция лабораторного и научного обеспечения управления организации объединения наций по наркотикам и преступности, Вена. ST/NAR/40. – Нью-Йорк: ООН, 2010.
4. Міжвідомча методика дослідження наркотичних засобів з рослин конопель та маку снотворного: Методичний посібник / [П. П. Давидюк, В. В. Вартузов, О. О. Посільський, О. П. Замошець, Ф. М. Кахановський, С. І. Стельмахович, Р. А. Мелешко] – К., 2009.
5. Шимановський С. О., Машкін В. Т., Замошець О. П., Семенова І. В. Дослідження наркотиків, поширених на території України: Метод. рекомендації – К.: МВС України. – 1997.
6. Айвазов Б. В. Практическое руководство по хроматографии / Б. В. Айвазов – М.: Высшая школа, 1968. – 280 с.
7. Шталь Э. Н. Хроматография в тонких слоях / Э. Н. Шталь – М.: Мир, 1965. – 508 с.
8. Кирхнер Ю. Тонкослойная хроматография / Ю. Кирхнер. Том I; [пер. с англ. Л. К. Соколова, под ред. проф. В. Г. Березкина]. – М.: Мир, 1981. – 370 с.
9. The Fitness for Purpose of Analytical Methods EURACHEM Guide, 1998.
10. Гейсс Ф. Основы тонкослойной хроматографии (планарная хроматография) / Ф. Гейсс. Том I; [пер. с англ. М. А. Кошевич, Б. П. Лапина, под ред. проф. В. Г. Березкина]. – М.: Высшая школа, 1988. – 405 с.
11. Кибардин С. А., Макаров К. А. Тонкослойная хроматография в органической химии / С. А. Кибардин, К. А. Макаров. – М.: Химия, 1987. – С. 9–11.
12. Шталь Э. Н. Хроматография в тонких слоях / Э. Н. Шталь – М.: Мир, 1965. – 508с.
13. Лабораторное руководство по хроматографии и смежным методам / Под. ред. О. Микеша [пер. с англ. А. Ю. Кошевича, С. А. Орловського, В. Г. Березкина]. – М.: Мир, 1982. – Ч. I. – С. 132.

Одержано редакцією 27.02.2014

Прийнято до публікації 10.03.2014

Аннотация. Шкурдода С. В., Пасечник В. В., Король К. П., Нинова Т. С., Культенко Я. О., Воробьева Д. А. Подбор систем растворителей для качественного исследования каннабиноидов методом тонкослойной хроматографии. В работе проведено исследование по подбору и апробации систем растворителей для качественного определения наличия и разделения основных каннабиноидов: тетрагидроканнабинола (ТГК), каннабидиола (КБД), каннабинола (КБН) в растительном материале методом тонкослойной хроматографии. В работе по результатам апробации систем петролейный эфир – диэтиловый эфир (4:1), циклогексан – диэтиловый эфир – диэтиламин (22:10:1), гексан – диоксан – метанол (7:2:1) и бензол – гексан – диэтиламин (25:10:1) установлено, что эти системы не в полной мере удовлетворяют требованиям для качественного определения каннабиса и продуктов каннабиса в лаборатории. Выяснено, что система с растворителем хлороформ имеет лучшую разрешающую способность для разделения каннабиноидов, чем бензол. Исходя из этого предложено использовать хлороформ как основной растворитель в системе. Для подтверждения указанных предположений, было рассчитано элюирующую силу стандартных и предложенных систем растворителей по уравнению Снайдера для трехкомпонентных систем. Экспериментально установлено, что системы растворителей хлороформ – петролейный эфир – диэтиламин (28:5:1) и хлороформ – гексан – диэтиламин (28:5:1) дают лучшие результаты при идентификации основных каннабиноидов, содержащихся в каннабисе и его продуктах. Для использования системы растворителей в условиях лаборатории указанные системы исследовали на устойчивость во времени. Установлено, что указанные системы растворителей являются стабильными во времени, селективными для разделения каннабиноидов. Разделение каннабиноидов в этих системах происходит стабильно, дает воспроизводимые результаты.

Ключевые слова: метод тонкослойной хроматографии, системы растворителей, каннабис, разделение каннабиноидов, качественное определение каннабиноидов.

Summary. Shkurdoda S. V., Pasichnyk V. V., Korol K. P., Ninova T. S., Kulenko Y. O., Vorobyova D. O. Selection of solvent systems for qualitative investigation of cannabinoids by thin layer chromatography. The selection and testing of solvent systems for qualitative detection and separation of the main cannabinoids: tetrahydrocannabinol (THC), kanabidiol (KBD) kanabinol (KBN) in plant material by thin layer chromatography are investigated in the work. The testing results of petroleum ether - diethyl ether (4:1), cyclohexane - diethyl ether - diethylamine (22:10:1), hexane - dioxane - methanol (7:2:1) and benzene - hexane-diethylamine (25:10:1) show that these systems do not fully satisfy the requirements for the qualitative detection of cannabis and cannabis products in the laboratory. The system with chloroform solvent is found to have better resolution for the separation of cannabinoids than benzene. Chloroform is proposed to be used as the primary solvent in the system on the basis of the research results, To confirm the mentioned predictions the eluting strength of the standard and proposed solvent systems is calculated by Snyder's equation for ternary systems. Solvent systems of chloroform - petroleum ether - diethylamine (28:5:1) and chloroform - hexane - diethylamine (28:5:1) are experimentally found to give the best results in the identification of the main cannabinoids contained in the cannabis and its products. To use the solvent systems in the laboratory, these systems are investigated for time resistance. These solvent systems are determined to be time resistant, selective for the separation of cannabinoids. The separation of cannabinoids in these systems occurs consistently giving reproducible results.

Keywords: thin layer chromatography method, solvent system, cannabis, cannabinoid separation, qualitative detection of cannabinoids.

УДК 547.92

С. В. Бондарчук, В. В. Смалиус, Е. В. Стормыло, В. А. Литвин,
Г. В. Барышников, Б. Ф. Минаев

ЯМР, УФ И ИК СПЕКТРЫ АРИЛСУЛЬФОНИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 1,3-БУТАДИЕНА

Методом самосогласованного поля в приближении РМЗ, а также методами теории функционала плотности (DFT) и TD DFT B3LYP проведены расчеты ЯМР спектров на протонах и ядрах ^{13}C , колебательных частот и интенсивностей полос ИК спектра поглощения на равновесных молекулярных геометриях 1,3-бутадиена и ряда его арил-сульфонильных производных, синтезированных в нашей лаборатории.

Методом TD DFT предсказаны также УФ спектры поглощения и активности линий комбинационного рассеяния исследованных соединений. Рассчитанные значения активностей нормальных колебаний преобразованы в интенсивности комбинационного рассеяния для сравнения с будущими измерениями. На основе квантово-химических DFT расчетов частот и форм нормальных колебаний этих молекул предсказаны спектры ИК и терагерцового поглощения, которые запланированы для экспериментальных исследований. Сравнение рассчитанных ЯМР спектров с экспериментальными данными позволяет провести надежное отнесение всех наблюдаемых ЯМР сигналов. Химсдвиг на «ароматическом» протоне, близком к сульфогруппе, сдвинут в слабое поле по сравнению с другими протонами кольца.

В целом результаты квантово-химических расчетов хорошо согласуются с полученными экспериментальными данными. Возможные отклонения в предсказанных ИК и ТГц спектрах могут быть связаны со специфическими эффектами кристаллической упаковки. Теоретическими расчетами показано, что спектры ТГц поглощения более чувствительны к изменению молекулярной структуры путем введения различных функциональных групп, чем рамановские спектры исследованных арил-сульфонильных производных 1,3-бутадиена.

Ключевые слова: метод самосогласованного поля, теория функционала плотности, приближение B3LYP/6-311++G(3df, 3pd), нормальные колебания, спектр терагерцового поглощения, спектр комбинационного рассеяния, спектры ЯМР на протонах и ядрах ^{13}C , 1,3-бутадиен, УФ спектры, арил-сульфонильные производные 1,3-бутадиена.

Введение

Значение 1,3-бутадиена как исходного вещества для получения синтетических каучуков хорошо известно в органической химии. При этом роль некоторых функциональных производных 1,3-бутадиена в связи с модификацией каучука еще недостаточно изучена. Так, 1-арилсульфонил-1,3-бутадиены являются важными веществами как для изучения влияния арилсульфонильной группы на π -систему сопряженных двойных связей, так и для определения возможности их использования в роли мономеров для полимеризации, сополимеризации с целью получения модифицированных каучуков и резин на их основе.

Ранее было установлено [1-4], что диены в присутствии диоксида серы арилсульфонируются солями арилдиазония и дают в конечном счете 1-арилсульфонил-диены. В частности, показано, что промежуточные 1-арилсульфонил-4-хлор-2-бутены могут претерпевать элиминирование HCl с образованием 1-арилсульфонил-1,3-бутадиенов. Всестороннее исследование таких перспективных веществ методами УФ-, ЯМР и ИК спектроскопии может оказаться полезным для выработки стратегии их полимеризации в каучуки.

Особый интерес в этом плане представляют исследования в низкочастотной области спектров теплового излучения и современных методов терагерцовых частот. По сравнению с традиционными методами детектирования, такими как инфракрасная (ИК) спектроскопия, рентгеновские методы и другие способы радиационного зондирования, терагерцовая спектроскопия имеет ряд преимуществ: способность проникать через многие непроводящие объекты, мутные среды и мелкодисперсные материалы. В отличие от рентгеновской радиации, это неионизирующее излучение и поэтому можно детектировать образцы без разрушения. Важным преимуществом является также разрешение по времени в методе THz-TDS. В диапазон терагерцовых частот попадают резонансные частоты возбуждения многих практически важных объектов: каучуков, медицинских препаратов, взрывчатых веществ и других материалов [5]. ТГц спектры дают больше информации о коллективных колебательных модах и очень чувствительны к изменениям молекулярной структуры, окружающим элементам и межмолекулярным взаимодействиям по сравнению с ИК спектрами [6]. Таким образом, по спектру прошедшего или отраженного импульсного ТГц излучения можно судить о составе и особенностях строения объекта, исследовать динамику протекания физических, химических и биологических процессов.

Целью данной работы было провести исследование ЯМР спектров полученных соединений на основе современных методов квантовой химии, а также полное отнесение полос в колебательных ИК спектрах поглощения, обращая особое внимание на низкочастотные моды терагерцового (ТГц) диапазона. Важным заданием, выполненным в данной работе, является сопоставление информативности спектров исследуемых соединений в области низких частот ИК и УФ диапазонов.

Материалы и методы

Спектры ЯМР записывали на приборе T64000 Horiba Jobin Yvon (Франция). Все исследования проводили при комнатной температуре (297 K). УФ спектры поглощения снимали в растворе этиловый спирт - вода (2:1) на спектрофотометре СФ-26.

Структуры молекул исследуемых *арил-сульфонильных производных 1,3-бутадиена* оптимизировали методом PM3, а позже – в рамках теории функционала плотности [7,8] методом B3LYP в базисе 6-311++G(3df, 3pd). Все расчеты проведены с использованием программного пакета Gaussian 09 [9]. На основе этих методов рассчитывались также частоты нормальных колебаний (НК) и интенсивности ИК спектра ($I_{\text{ИК}}$). Все частоты колебаний были получены вещественными, что указывает на получение истинного минимума на гиперповерхности потенциальной энергии молекул. Рассчитанные частоты нормальных колебаний приведены без использования масштабирующего множителя. Рассчитанные значения $I_{\text{ИК}}$ были нормированы к единице для последующего сравнения с соответствующими экспериментальными спектрами.

Рассчитанные спектры исследуемых соединений построены с помощью программы SWizard [10,11] (полуширина линии 10 см^{-1} , функция распределения Лоренца). Детальное отнесение ЯМР сигналов на протонах в экспериментальных ПМР спектрах проведено на основе шкалы химических сдвигов относительно тетраметилсилана (ТМС). Тензоры магнитного экранирования ядер ТМС и исследуемых веществ рассчитаны в одном и том же базисе, после чего рассчитаны химсдвиги протонов. Нумерация всех колебаний в ИК спектрах дана по мере возрастания частот.

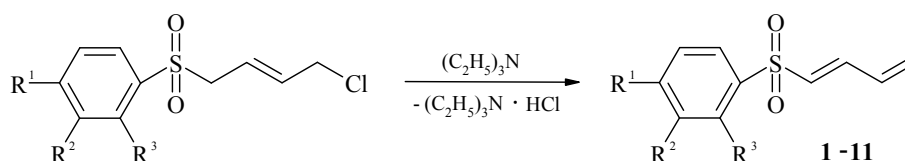
Результаты и обсуждение

В.М. Найдан с сотрудниками ранее установили [1–4], что бутадиен и изопрен в присутствии SO_2 хлорарилсульфонируются хлоридами арилдиазония, 1-арил-3,3-

диметил-1-триазенами и образуют соответственно 1-арилсульфонил-4-хлор- и 1-арилсульфонил-2-метил-4-хлор-2-бутены. Аллильный атом Хлора в продуктах хлорарилсульфонилирования бутадиена, содержащих в *орто*-, *мета*- и *пара*-положениях ароматического ядра разные по природе заместители, как показали опыты, может вступать в реакцию дегидрохлорирования, а также замещаться различными нуклеофильными реагентами [4].

Так, при нагревании 1-арилсульфонил-4-хлор-2-бутенов с эквимолярным количеством триэтиламина в растворе бензола или ацетона проходит элиминирование гидрогенхлорида с образованием 1-арилсульфонил-1,3-бутадиенов **1–11** (схема 1):

Схема №1



$R^1 = R^2 = R^3 = H$ (**1**); $R^2 = R^3 = H, R^1 = CH_3$ (**2**), CH_3O (**3**), Cl (**4**), Br (**5**);

$R^1 = R^2 = H, R^3 = O_2N$ (**6**); $R^1 = R^3 = H, R^2 = O_2N$ (**7**); $R^2 = R^3 = H, R^1 = O_2N$ (**8**),

$HOOC$ (**9**), H_2NSO_2 (**10**),  $NHSO_2$ (**11**)

Спектры ЯМР 1H . Строение сульфонилсодержащих диенов **1–11** подтверждено данными ЯМР 1H спектроскопии (Табл. 1, рис. 1). В ЯМР 1H спектре **6** фиксируются два протона группы CH_2 в виде дублета дублетов при 5.67-5.70 и 5.76-5.82 м.д., протоны трех групп CH при 5.42-6.54 (м), 6.86-6.91 (д), 7.29-7.32 (м), протоны ароматического ядра в области 7.77-8.19 м.д. В ЯМР 1H спектре **10** четко фиксируются два протона группы NH_2 в виде синглета при 4.92 м.д., два протона группы CH_2 – дублет дублетов при 5.67-5.70 и 5.78-5.82 м.д., протоны трех групп CH – мультиплет при 6.37-6.44 м.д., дублет дублетов при 7.30-7.35 м.д., протоны ароматического ядра в области 8.04-8.11 м.д. (Рис. 1) Эти отнесения подтверждены в данной работе DFT расчетами тензоров магнитного экранирования ядер (Табл. 1).

Таблица 1

Отнесение протонного спектра ЯМР 1H 1-(2-нитрофенилсульфонил)-1,3-бутадиена (**6**) по результатам квантово-химических расчетов методом GIAO/B3LYP/6-311++G(d,p)

№ (H)	σ_{iso} , м.д.	δ_{calc} , м.д.	δ_{exp} , м.д.
H^3	25.157	6.92	6.54
H^6	24.577	7.51	7.32
H^7	26.068	6.02	5.82
H^8	26.246	5.84	5.70
H^9	24.631	7.45	6.91
H^{19-21}	24.193–24.356	7.73–7.89	7.77–7.83
H^{22}	23,739	8.33	8.19

Тензор магнитного экранирования рассчитывался по формуле:

$$\delta = \sigma_{iso}^{TMS} - \sigma_{iso}^{example},$$

где $\sigma_{iso}^{example}$ представляет собой усредненное значение диагональных элементов

тензора магнитного экранирования для протонов в молекуле 1-(2-нитрофенилсульфонил)-1,3-бутадиена:

$$\sigma_{iso}^{example} = \frac{1}{3}(\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz}).$$

ИК спектры поглощения: ИК спектр поглощения 1,3-бутадиена в терагерцовой области содержит только одну очень слабую полосу при 173.9 см^{-1} (57.5 микрон). Ее интенсивность составляет всего 0.67 км/моль и данное колебание относится к типу симметрии $1a_u$; это внеплоскостное колебание $C=C-C=C$ скелета, когда крайние CH_2 группы движутся в противоположном направлении к центральным CH группам (Табл. 1). Напомним, что терагерцовая область лежит между микроволновой и инфракрасной областью электромагнитного спектра в пределах 0.3–20 ТГц (это соответствует длинам волн от 900 до 15 микрон). ТГц спектроскопия мало применялась до недавнего времени, что было связано с отсутствием хороших источников излучения в этой области спектра. Благодаря развитию методов генерации терагерцового излучения на базе мощных пикосекундных лазеров, твердотельных квантовых каскадных терагерцовых лазеров, а также источников излучения, основанных на электронных пучках, в последние годы резко возрос интерес к исследованиям в терагерцовой области [5]. Однако до последнего времени отсутствовали оптимальные по параметрам терагерцовые спектроскопические системы, которые бы удовлетворяли задачам широкого практического применения терагерцовой спектроскопии. После изобретения терагерцовых спектрометров временного разрешения [6] наблюдается прорыв в широком применении уникальных свойств ТГц излучения. В этих устройствах короткие импульсы терагерцового излучения генерируются с помощью фемтосекундных лазеров, проходят через исследуемый объект (или отражаются от него), а затем регистрируются в режиме реального времени. Продолжая нашу работу по применению ТГц излучения [5,6], мы планируем исследовать полученные вещества с помощью фемтосекундных лазеров ТГц диапазона.

В ИК спектре 1,3-бутадиена предсказано и обнаружено [12] очень мало интенсивных (наблюдаемых) полос. Так, должна проявляться полоса средней интенсивности (12.3 км/моль) при 539.4 см^{-1} симметрии $2a_u$, которая соответствует асимметричным крутильным колебаниям CH_2 групп (заторможенное вращение). Веерное симметричное колебание CH_2 групп, $3a_u$, при 945.8 см^{-1} предсказано самым интенсивным (81.9 км/моль) в ИК спектре поглощения 1,3-бутадиена. Близлежащая полоса в той же области «отпечатков пальцев» при 1058.1 см^{-1} (33.4 км/моль) соответствует симметричным внеплоскостным колебаниям CH групп. Другие разрешенные ИК полосы в спектре бутадиена b_u -типа отвечают внутри-плоскостным колебаниям. Они интенсивны только для валентных $C-H$ мод в области 3000 см^{-1} . Деформационные асимметричные плоскостные колебания CH_2 групп b_u -типа при 1419.0 см^{-1} очень слабы в ИК спектре (3.48 км/моль). Всего в спектре имеется 24 колебательных моды ($9a_g$, $8b_u$, $4a_u$, и $3b_g$); из них колебания «гераде» типа запрещены в ИК поглощении (Табл. 2).

В спектре комбинационного рассеяния (КР) активны колебания, которые запрещены в ИК спектре (и наоборот). В низкочастотной области «отпечатков пальцев» активны в КР спектре «противофазные» моды 519 и 945 см^{-1} , причем их симметричные квазивыврожденные аналоги очень активны в ИК поглощении. Все эти моды связаны с колебаниями всего скелета бутадиена и проявляются также в его производных.

Сравнивая ИК спектры поглощения 1,3-бутадиена и 1-(2-нитрофенилсульфонил)-1,3-бутадиена (оптимизированная структура показана на Рис. 1), видно, что при 594 см^{-1} проявляется полоса средней интенсивности (144.2 км/моль), которая не характерна для 1,3-бутадиена и отвечает внеплоскостным колебаниям CH групп бензольного кольца (Рис. 2). Так же при 1125 см^{-1} наблюдается

полоса средней интенсивности (150 км/моль), которая характеризуется валентными колебаниями S=O связей в SO₂ группе. Следующая интенсивная полоса поглощения (1357 см⁻¹) отвечает валентному колебанию C–N связи и изменению валентного ONO угла.

Таблица 2

Отнесение полос колебательного спектра 1,3-бутадиена, полученное на основании расчета квантово-химическим методом B3LYP/6-311++G(3df, 3pd)

Колебание	Симметрия	k	$I_{\text{ИК}}$, км/моль	$A_{\text{КР}}$, Å ⁴ /а.е.м.	Волновое число, см ⁻¹	Тип колебаний
ν_1	a_u	0.05	0.67	0.00	173.9	торсионное колебание скелета
ν_2	b_u	0.16	2.82	0.00	300.2	δ ($\angle \text{C}=\text{C}-\text{C}$) в противофазе
ν_3	a_g	0.43	0.00	13.16	519.7	δ ($\angle \text{C}=\text{C}-\text{C}$) в фазе
ν_4	a_u	0.19	12.30	0.00	539.4	τ (CH ₂) в противофазе, γ (CH)
ν_5	b_g	0.58	0.00	0.25	782.8	τ (CH ₂) в фазе, γ (C–C)
ν_6	a_g	0.87	0.00	1.80	901.0	ν (C–C), r (CH ₂)
ν_7	b_g	0.68	0.00	13.70	945.2	ω (CH ₂) в противофазе
ν_8	a_u	0.72	81.86	0.00	945.8	ω (CH ₂) в фазе
ν_9	b_g	0.75	0.00	3.47	1004.8	γ (CH)
ν_{10}	b_u	0.72	1.72	0.00	1007.2	r (CH ₂)
ν_{11}	a_u	0.73	33.41	0.00	1058.1	γ (CH)
ν_{12}	a_g	1.73	0.00	45.75	1229.6	ν (C–C), δ (CH)
ν_{13}	a_g	1.39	0.00	78.74	1317.7	δ (CH)
ν_{14}	b_u	1.32	2.19	0.00	1324.0	δ (CH)
ν_{15}	b_u	1.48	3.48	0.00	1419.0	ν_{as} (C=C), b (CH ₂) в противофазе
ν_{16}	a_g	1.57	0.00	51.13	1478.9	ν (C–C), b (CH ₂) в фазе
ν_{17}	b_u	5.70	23.94	0.00	1650.7	ν_{as} (C=C), b (CH ₂) в противофазе
ν_{18}	a_g	7.54	0.00	390.35	1701.4	ν_s (C=C)

k – силовая постоянная НК; $A_{\text{КР}}$ – активность колебания в спектре КР. Типы колебаний: ν – валентное (растягивание связей), as – асимметричное, s – симметричное, δ – деформационное (изменение угла), γ – неплоскостное. Деформационные колебания CH₂ группы: τ – крутильное, ω – веерное, r – маятниковое, b – ножничное.

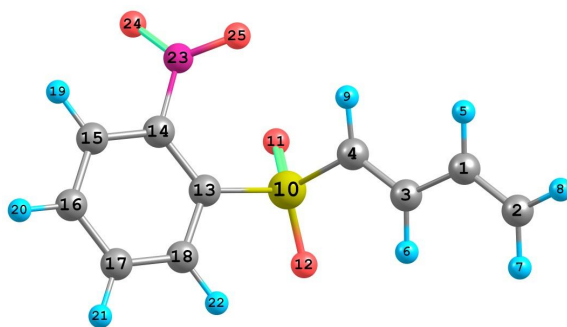


Рис. 1. Структура молекулы 1-(2-нитрофенилсульфонил)-1,3-бутадиена (**6**), оптимизированная методом B3LYP/6-311++G(3df, 3pd)

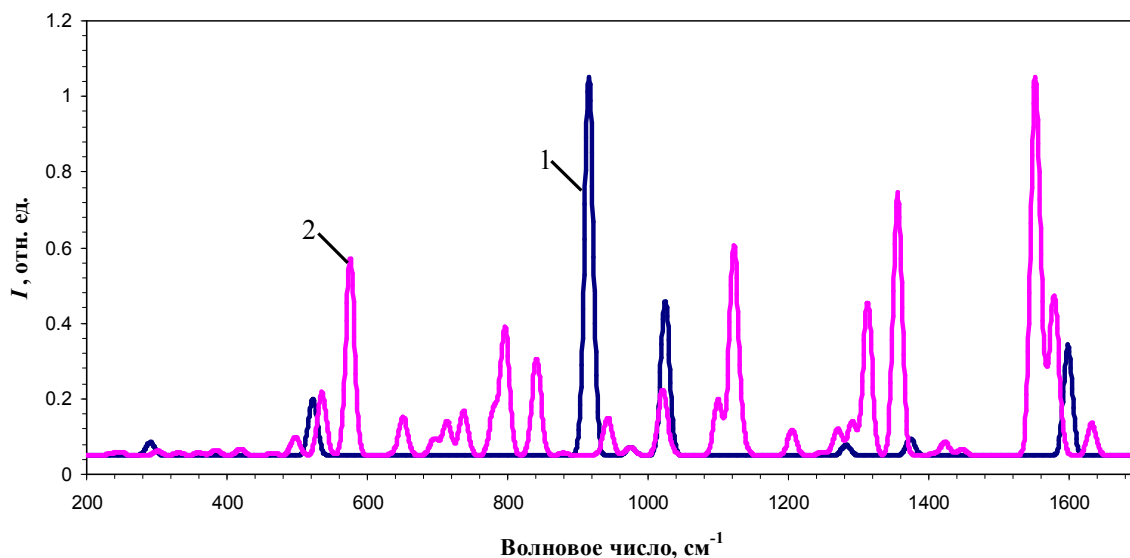


Рис. 2. Спектры ИК поглощения: 1,3-бутадиена – кривая 1;
1-(2-нитрофенилсульфонил)-1,3-бутадиен – кривая 2.

Самая интенсивная полоса (265.9 км/моль) в спектре поглощения 1-(2-нитрофенилсульфонил)-1,3-бутадиена (**6**) проявляется при 1553 см^{-1} что характерно для валентных колебаний N=O связей нитрогруппы и валентных колебаний C–C связей бензольного кольца.

УФ-видимые спектры поглощения. В отличие от незамещенного 1,3-бутадиена, для которого в силу симметрии точечной группы C_{2h} характерным является одно интенсивное поглощение при 220 нм ($f = 0.6384$), метод B3LYP/6-311++G(3df,3pd) предсказывает наличие трех интенсивных полос поглощения для соединения **6** (Рис. 3). Рисунок 3 иллюстрирует спектры поглощения построенные с использованием функции распределения Гаусса с полушириной линии 3000 см^{-1} , что реализовано в программном комплексе SWizard 5.0 [10,11]. Отметим, что данный метод расчета весьма точно воспроизводит экспериментальный спектр бутадиена ($\lambda_{\text{max}} = 217\text{ нм}$) [12,13]. Как известно данная полоса в спектре бутадиена является 1^1B_u переходом $\pi \rightarrow \pi^*$ типа и наличие батохромного и гиперхромного эффекта по отношению к спектру изолированной двойной связи является хорошим показателем сопряжения в данной системе. Данный переход в молекуле соединения **6** (S_6) дополнительно смещается в красную область на 37 нм (Рис. 3, табл. 3). Причиной этого является уменьшение энергетической щели между вовлеченными в переход орбиталями 5.48 эВ в 1,3-бутадиене против 5.08 эВ в соединении **6**.

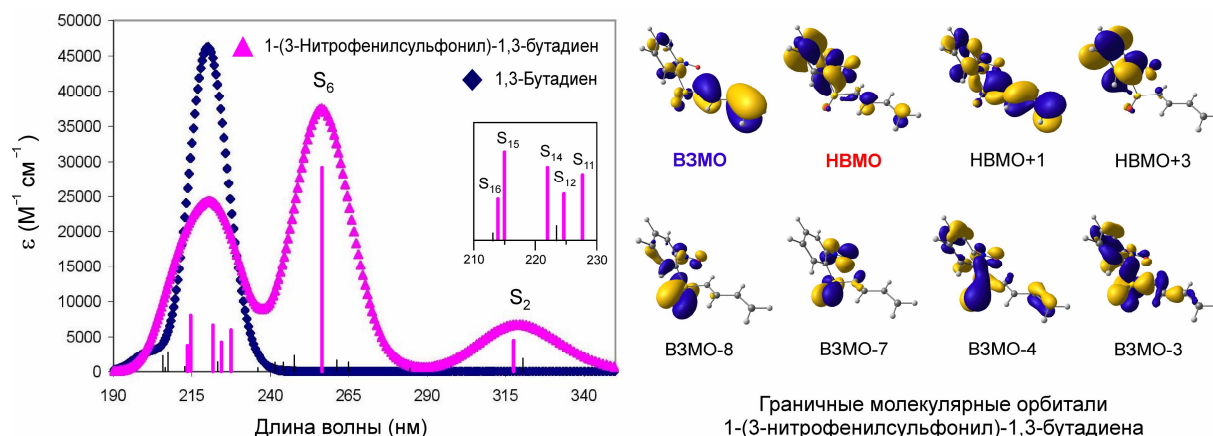


Рис. 3. Электронные спектры поглощения 1-(2-нитрофенилсульфонил)-1,3-бутадиена (**6**) и незамещенного 1,3-бутадиена рассчитанные методом B3LYP/6-311++G(3df,3pd) (слева); молекулярные орбитали соединения **6**, вовлеченные в переходы с силой осциллятора больше 0.05 (справа)

Таблица 3

Полное отнесение электронного спектра поглощения молекулы НФСБ рассчитанного методом B3LYP/6-311++G(3df,3pd)

Номер состояния	λ_{max} , нм	f	Отнесение перехода
S_2	318	0.0665	ВЗМО $\rightarrow$ НВМО (89%)
S_6	257	0.4603	ВЗМО $\rightarrow$ НВМО + 1 (72%)
S_{11}	228	0.0932	ВЗМО – 3 $\rightarrow$ НВМО + 1 (57%)
S_{12}	225	0.0652	ВЗМО – 8 $\rightarrow$ НВМО (24%)
S_{14}	222	0.1003	ВЗМО $\rightarrow$ НВМО + 3 (42%)
S_{15}	215	0.1257	ВЗМО – 4 $\rightarrow$ НВМО + 1 (39%)
S_{16}	214	0.0556	ВЗМО – 7 $\rightarrow$ НВМО (34%)

Первая же полоса поглощения в молекуле соединения **6** имеет основной вклад от состояния S_2 , что является переходом $\pi \rightarrow (\sigma)\pi^*$ типа с переносом заряда между бутадиеновым фрагментом и арилсульфонильной группой (Рис. 3). Данный переход лежит при 318 нм и имеет незначительную интенсивность, что очевидно связано с неплоской структурой молекулы и малой областью перекрывания между соответствующими орбиталями.

Наконец, третья интенсивная полоса в молекуле соединения **6** состоит из пяти относительно интенсивных переходов, которые в той или иной мере имеют вклад переноса заряда (Рис. 3). Переход S_{11} является переходом $n \rightarrow \pi^*$ типа в большей степени с атомов кислорода сульфо- и нитрогруппы на π^* -разрыхляющую орбиталь бутадиенового фрагмента (a_u в 1,3-бутадиене). В то время как переход S_{12} (также $n \rightarrow \pi^*$ типа) происходит с сульфогруппы на ароматическое ядро. Переход S_{14} ($\pi \rightarrow \pi^*$ типа) – это чистый перенос заряда с бутадиенового фрагмента на ароматическую систему с очень незначительным вкладом от $-\text{SO}_2-$ и $-\text{NO}_2$ групп (Рис. 3). Остальные два перехода (S_{15} и S_{16}) также в большей мере являются возбуждениями $n \rightarrow \pi^*$ типа. Суммарная экстинкция пяти вышеописанных электронных переходов обеспечивает значительную интенсивность полосы поглощения, пик которой находится при 220 нм. Отметим, что данное совпадение с полосой поглощения незамещенного 1,3-бутадиена является случайным и переходы в данных полосах имеют совершенно разную природу.

Таким образом, электронный спектр поглощения соединения **6** проявляется в средней и, частично, ближней УФ-области спектра, свидетельствуя об отсутствии окраски вещества, что подтверждается экспериментально.

Выводы

При нагревании 1-арилсульфонил-4-хлор-2-бутенов с эквимолярным количеством триэтиламина в растворе ацетона проведено элиминирование гидрогенхлорида с образованием ряда новых 1-арилсульфонил-1,3-бутадиенов. Для ряда полученных соединений проведены теоретические исследования ЯМР, ИК и УФ спектров на основе теории возмущений в рамках теории функционала плотности. На примере молекулы 1-(2-нитрофенилсульфонил)-1,3-бутадиена (**6**), схема 1, выявлено характерное отклонение химсдвига «ароматического» протона H^{22} , приближенного к сульфогруппе. УФ спектр поглощения этого и других фенилсульфонил-бутадиенов характеризуется слабой полосой поглощения при 318 нм, которая объясняется переходом $\pi \rightarrow (\sigma)\pi^*$ типа с переносом заряда между бутадиеновым фрагментом и арилсульфонильной группой. Интенсивная широкая полоса с максимумом при 235 нм есть аналог $\pi \rightarrow \pi^*$ перехода бутадиена с характерным батохромным сдвигом; эта полоса перекрывает целый ряд переходов ($\pi \rightarrow \pi^*$ типа), включая чистый перенос заряда с бутадиенового фрагмента на ароматическую систему с очень незначительными вкладами от $-SO_2-$ и $-NO_2$ групп.

Анализ поглощения в ИК и ТГц областях показал интересные сдвиги полос бутадиена при появлении большого числа новых линий за счет колебаний кольца и сульфогрупп.

Список используемой литературы

1. Найдан В. М. Диазореакции с непредельными соединениями. III. Анионарилсульфонилирование некоторых диеновых углеводородов / В. М. Найдан, Г. Д. Найдан, С. Г. Дроздова, В. М. Мусиенко // Журн. общ. химии. – 1985. – Т. 55. – № 2. – С. 391–395.
2. Найдан В. М. Диазореакции с непредельными соединениями. VIII. Взаимодействие 1,3-бутадиена и изопрена с ароматическими и жирно-ароматическими триазенами в присутствии оксида серы (IV) / В. М. Найдан, В. В. Смалиус // Журн. общ. химии. – 2004. – Т. 74. – № 9. – С. 1495–1497.
3. Смалиус В. В. Синтез 4-функціонально заміщених 1-арилсульфоніл-2-бутенів / В. В. Смалиус // Вісн. Черк. Унів. Серія Хім. Науки. – 2010. – № 174. – С. 104–110.
4. Смалиус В. В., Найдан В. М., Вуйчик Л. Б. Реакційна здатність хлору в 1-арилсульфоніл-4-хлоро- і 1-арилсульфоніл-2-метил-4-хлоро-2-бутенах / В. В. Смалиус, В. М. Найдан, Л. Б. Вуйчик // Хімія, технологія органічних речовин та їх застосування. Вісн. Нац. унів. "Львівська політехніка". – 2010. № 667. – С. 71–78.
5. Кулипанов Г. Н. Генерация и использование терагерцового излучения: история и перспективы / Г. Н. Кулипанов // Вестн. НГУ. Серия Физика. – 2010. – Т. 5, В. 4. – С. 24–25.
6. Chrekasova O. Vibrational spectra of corticosteroid hormones in THz range / O. Chrekasova, M. Nazarov, D. Sapozhnikov, A. Mankova, E. Fedulova, V. Volodin, V. Minaeva, B. Minaev, G. Baryshnikov // Proceeding of SPIE. – 2010. – Vol. 7376. – P. 73760P-1–73760P-5.
7. Becke A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange / A. D. Becke // J. Chem. Phys. – 1993. – Vol. 98. – P. 5648–5652.
8. Becke A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior / A. D. Becke // Phys. Rev. A. – 1988. – Vol. 38, N 6. – P. 3098–3100.
9. Frisch M.J., et. al. *Gaussian 03*, revision C.02, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2004.
10. Gorelsky S. I. SWizard program [Електронний ресурс] / S. I. Gorelsky // University of Ottawa. – Ottawa, 2013. – Режим доступу до програми: <http://www.sg-chem.net/>
11. Gorelsky S.I. SWizard program. <http://www.sg-chem.net/>. University of Ottawa, Canada, 2010.
12. <http://www.aist.go.jp/RIODB/SDBS/> (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, date of access)].
13. Казицина Л. А. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии. Учеб. пособие для вузов / Л. А. Казицина, Н. Б. Куплетская. – М.: Высшая школа. – 1971, 264 с.

Одержано редакцією
Прийнято до публікації

03.03.2014
17.03.2014

Анотація. Бондарчук С. В., Смаліус В. В., Стромило Є. В., Литвин В. А., Баришніков Г. В., Мінаєв Б. П. ЯМР, УФ та ІЧ спектри арилсульфонільних похідних 1,3-бутадієну. Методом самоузгодженого поля у наближенні РМЗ, а також методами теорії функціоналу густини (DFT) і TD DFT/B3LYP проведено розрахунки ЯМР спектрів на протонах та ядрах ^{13}C , коливальних частот та інтенсивностей смуг ІЧ спектрів поглинання на рівноважних молекулярних геометріях 1,3-бутадієну і ряду його сульфонільних похідних, синтезованих у нашій лабораторії.

Методом TD DFT передбачені також УФ спектри поглинання і активності ліній комбінаційного розсіяння досліджуваних сполук. Розраховані значення активностей нормальних коливань перетворені на відповідні інтенсивності комбінаційного розсіяння для порівняння з майбутніми вимірюваннями. На основі квантово-хімічних DFT розрахунків частот і форм нормальних коливань цих молекул передбачені спектри ІЧ та терагерцового поглинання, які заплановані для експериментальних досліджень. Порівняння розрахованих ЯМР спектрів з експериментальними даними дозволяє провести надійне віднесення всіх спостережуваних ЯМР сигналів. Хімічний зсув на «ароматичному» протоні, ближчому до сульфогрупи, зазнає зсуву в слабке поле в порівнянні з іншими протонами кільця.

Загалом, результати квантово-хімічних розрахунків добре узгоджуються з одержаними експериментальними даними. Можливі відхилення у передбачених ІЧ та ТГц спектрах можуть бути пов'язані зі специфічними ефектами кристалічної упаковки. Теоретичними розрахунками показано, що спектри ТГц поглинання більш чутливі до зміни молекулярної структури шляхом введення різноманітних функціональних груп порівняно з раманівськими спектрами досліджуваних арил-сульфонільних похідних 1,3-бутадієна.

Ключові слова: метод самоузгодженого поля, теорія функціоналу густини, наближення B3LYP/6-311++G(3df, 3pd), нормальні коливання, спектр терагерцового поглинання, спектр комбінаційного розсіяння, спектри ЯМР на протонах та ядрах ^{13}C , 1,3-бутадієн, УФ спектри, арил-сульфонільні похідні 1,3-бутадієна.

Summary. Bondarchuk S. V., Smalius V. V., Stromylo E. V., Litvin V. A., Baryshnikov G. V., Minaev B. F. NMR, UV and IR spectra of arylsulfonyl derivatives of 1,3-butadiene. Self-consistent field method and the density functional theory (DFT) and TD DFT approaches are applied to calculated NMR spectra at protons and ^{13}C nuclei, vibrational frequency and intensity of IR absorption spectra at the equilibrium structure of the 1,3-butadiene and of its arylsulfonyl derivatives synthesized in our laboratory.

The UV absorption spectra and the Raman spectral activity of the studied compounds are predicted. On the ground of quantum-chemical DFT calculations of frequencies and normal vibration forms of these molecules the IR and terahertz absorption spectra are predicted, which will be studied experimentally in near future. Comparison of the calculated NMR spectra with the experimental data provides very reliable assignment of all observed NMR signals. The chemical shifts at the "aromatic" protone close to sulfogroup is seen in the low field in comparison with other protons in the ring.

In total, the results of quantum-chemical calculations are in a good agreement with the obtained experimental data. By theoretical calculations we have predicted that the THz spectra are more sensitive to the molecular structural changes induced by introduction of various functional groups than the Raman spectra of the studied arylsulfonyl derivatives of 1,3-butadiene.

Keywords: Self-consistent field method, density functional theory, B3LYP/6-311++G(3df, 3pd) approximation, normal vibrations, THz spectrum, Raman spectrum, NMR spectra on protons and ^{13}C nuclei, 1,3-butadien, UV-spectra, aryl-sulphonyl derivatives of the 1,3-butadien.

Наші автори

- Аксіментьєва О. І.** – доктор хімічних наук, старший науковий співробітник, головний науковий співробітник кафедри фізичної та колоїдної хімії Львівського національного університету ім. І. Франка, м. Львів, Україна
- Бардак В. І.** – магістрант Київського національного університету ім. Т. Шевченка, м. Київ, Україна
- Баришніков Г. В.** – викладач кафедри якості, стандартизації та органічної хімії ННІ природничих наук Черкаського національного університету ім. Б. Хмельницького, м. Черкаси, Україна
- Бондарчук С. В.** – викладач кафедри якості, стандартизації та органічної хімії ННІ природничих наук Черкаського національного університету ім. Б. Хмельницького, м. Черкаси, Україна
- Білий О. В.** – професор, кандидат хімічних наук, професор кафедри хімії ННІ природничих наук Черкаського національного університету ім. Б. Хмельницького, м. Черкаси, Україна
- Воробйова Д. О.** – студентка 4 курсу ННІ природничих наук Черкаського національного університету ім. Б. Хмельницького, м. Черкаси, Україна
- Галаган Р. Л.** – старший викладач кафедри хімії ННІ природничих наук Черкаського національного університету ім. Б. Хмельницького, м. Черкаси, Україна
- Глазков Є. В.** – лаборант лабораторії хімічного аналізу КП “Черкаси-водоканал”, м. Черкаси, Україна
- Грабовий А. К.** – кандидат педагогічних наук, доцент, доцент кафедри якості, стандартизації та органічної хімії Черкаського національного університету ім. Б. Хмельницького, м. Черкаси, Україна
- Ільїн В. Г.** – доктор хімічних наук, професор, завідувач відділу пористих речовин і матеріалів Інституту фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України, м. Київ, Україна
- Запорожець О. А.** – доктор хімічних наук, професор, заступник декана з учбового процесу хімічного факультету Київського національного університету ім. Т. Шевченка, м. Київ, Україна
- Карловська Н. Є.** – кандидат хімічних наук, доцент кафедри якості, стандартизації та органічної хімії ННІ природничих наук Черкаського національного університету ім. Б. Хмельницького, м. Черкаси, Україна
- Кеда Т. Є.** – кандидат хімічних наук, асистент кафедри аналітичної хімії Київського національного університету ім. Т. Шевченка, м. Київ, Україна

- Король Я. Д.** – кандидат фізико-математичних наук, завідувач навчально-науковим центром фізико-хімічних експериментальних досліджень Черкаського національного університету ім. Б. Хмельницького, м. Черкаси, Україна
- Король К. П.** – головний експерт відділу спеціальних видів експертизи Науково-дослідного експертно-криміналістичного центру при УМВС України в Черкаській області, м. Черкаси, Україна
- Кульченко Я.О.** – магістрант ННІ природничих наук Черкаського національного університету ім. Б. Хмельницького, м. Черкаси, Україна
- Литвин В. А.** – кандидат хімічних наук, викладач кафедри хімії ННІ природничих наук Черкаського національного університету ім. Б. Хмельницького, м. Черкаси, Україна
- Линник Р. П.** – кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник кафедри аналітичної хімії Київського національного університету ім. Т. Шевченка, м. Київ, Україна
- Лут О. А.** – кандидат хімічних наук, доцент кафедри хімії ННІ природничих наук Черкаського національного університету ім. Б. Хмельницького, м. Черкаси, Україна
- Мінаєв Б. П.** – доктор хімічних наук, професор, заслужений діяч науки та техніки України, завідувач кафедри якості, стандартизації та органічної хімії Черкаського національного університету ім. Б. Хмельницького, м. Черкаси, Україна
- Мінаєва В. О.** – кандидат хімічних наук, доцент кафедри хімії ННІ природничих наук Черкаського національного університету ім. Б. Хмельницького, м. Черкаси, Україна
- Митник М. О.** – магістрант ННІ природничих наук Черкаського національного університету ім. Б. Хмельницького, м. Черкаси, Україна
- Неділько С. А.** – доктор хімічних наук, професор Київського національного університету ім. Т. Шевченка, м. Київ, Україна
- Нінова Т. С.** – кандидат педагогічних наук, доцент, директор навчально-наукового інституту природничих наук Черкаського національного університету ім. Б. Хмельницького, м. Черкаси, Україна
- Пасічник В. В.** – начальник сектору спеціальних видів експертизи Науково-дослідного експертно-криміналістичного центру при УМВС України в Черкаській області, м. Черкаси, Україна
- Погребняк О. С.** – кандидат хімічних наук, ст. викладач кафедри хімії ННІ природничих наук Черкаського національного університету ім. Б. Хмельницького, м. Черкаси, Україна
- Смик Н. І.** – кандидат хімічних наук, асистент кафедри аналітичної хімії Київського національного університету ім. Т. Шевченка, м. Київ, Україна

- Смалиус В. В.** – кандидат хімічних наук, доцент кафедри якості, стандартизації та органічної хімії ННІ природничих наук Черкаського національного університету ім. Б. Хмельницького, м. Черкаси, Україна
- Стромило Є. В.** – студент 3 курсу ННІ природничих наук Черкаського національного університету ім. Б. Хмельницького, м. Черкаси, Україна
- Фесич І. В.** – кандидат хімічних наук, інженер 1-ї категорії, Київського національного університету ім. Т. Шевченка, м. Київ, Україна
- Хомич О. П.** – ведучий розробок програм забезпечення “СПД Україна”, м. Черкаси, Україна
- Хмара А. В.** – студентка ННІ природничих наук Черкаського національного університету ім. Б. Хмельницького, м. Черкаси, Україна
- Цимбалюк В. В.** – кандидат хімічних наук, доцент кафедри хімії, екології та методики їх навчання Уманського державного педагогічного університету імені Павла Тичини, м. Умань, Україна
- Черкасова О. П.** – кандидат біологічних наук, старший науковий співробітник Інституту лазерної фізики СО РАН, м. Новосибірськ, Росія
- Шафорост Ю. А.** – кандидат хімічних наук, доцент кафедри хімії ННІ природничих наук Черкаського національного університету ім. Б. Хмельницького, м. Черкаси, Україна
- Шевченко О. П.** – кандидат хімічних наук, доцент кафедри хімії ННІ природничих наук Черкаського національного університету ім. Б. Хмельницького, м. Черкаси, Україна
- Шепетун Л. П.** – магістрант ННІ природничих наук Черкаського національного університету ім. Б. Хмельницького, м. Черкаси, Україна
- Шкурдода С. В.** – начальник відділу спеціальних видів експертизи Науково-дослідного експертно-криміналістичного центру при УМВС України в Черкаській області, м. Черкаси, Україна
- Юрченко Т. С.** – студентка 5 курсу ННІ природничих наук Черкаського національного університету ім. Б. Хмельницького, м. Черкаси, Україна
- Яремов П. С.** – молодший науковий співробітник відділу пористих речовин і матеріалів Інституту фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України, м. Київ, Україна

ЗМІСТ

Погребняк О. С. Спектрофотометрическое определение периодатов N,N- диэтиланилином	3
Бардак В. І., Кеда Т. Є., Линник Р. П., Запорожець О. А. Флуоресценція 1-(4-адамантил-2-тіазолілазо)-2-нафтолу та його комплексів з Cu(II), Zn(II) і Ni(II) у розчині та на поверхні силікагелю	9
Шевченко О. П., Білий О. В., Аксіментьєва О. І., Лут О. А. Виділення водню на наноструктурованій поверхні нікелю з додатково осадженим бісмутом з кислих розчинів	15
Смик Н. І. Комбінований сорбційно-спектрофотометричний метод визначення меламіну	22
Білий О. В., Галаган Р. Л., Карловська Н. Є., Глазков Є. В., Хомич О. П., Юрченко Т. С. Застосування хронопотенціометрії з контрольованим синусоїдним струмом для дослідження електрохімічних властивостей аніліну та його похідних	29
Грабовий А. К. Навчально-методичний комплект з методики викладання хімії в професійно-методичній підготовці майбутніх вчителів хімії	37
Шафорост Ю. А., Неділько С. А., Фесич І. В. Синтез та термогравіметричне дослідження сполук на основі $\text{R} \text{Ba}_2 \text{Cu}_4 \text{O}_8$	50
Литвин В. А., Король Я. Д., Шепетун Л. П., Галаган Р. Л., Яремов П. С., Ільїн В. Г. Піроліз синтетичного кобальт(II) фульвату як спосіб одержання кобальт-карбонowego нанокompозиту та виділення і характеристика його графітоподібної фази	56
Цимбалюк В. В. Вплив кислотного модифікування на склад і структуру базальтового туфу	63
Минаєва В. А., Черкасова О. П., Хмара А. В., Барышников Г. В., Минаев Б. Ф. Спектральные особенности терагерцового поглощения и комбинационного рассеяния кортикостерона, дезоксикортикостерона, ацетата дезоксикортикостерона и ацетата кортикостерона	76
Литвин В. А., Митник М. О., Король Я. Д., Галаган Р. Л. Дифрактометричне дослідження структурних особливостей наночастинок заліза та кобальту у складі метал-карбонowych нанокompозитів	87
Шкурдода С. В., Пасічник В. В., Король К. П., Нінова Т.С., Культенко Я. О., Воробйова Д. О. Підбір систем розчинників для якісного дослідження каннабіноїдів методом тонкошарової хроматографії	92
Бондарчук С. В., Смалиус В. В., Стромыло Е. В., Литвин В. А., Барышников Г. В., Минаев Б. Ф. ЯМР, УФ и ИК спектры арилсульфонильных производных 1,3-бутадиена	99

SUMMARY

Pogrebnyak O. S. The spectrophotometric determination of periodate with N,N-diethylaniline	3
Bardak V. I., Keda T. Ie., Linnik R. P., Zaporozhets O. A. Fluorescence of 1-(4-adamantyl-2-thiazolylazo)-2-naphthol and its complexes with Cu(II), Zn(II) and Ni(II) in solution and on silica surface	9
Shevchenko O. P., Bilyi O. V., Aksimentyeva O. I., Lut O. A. Evolution of hydrogen on the surface of the nanostructured nickel with additional deposited bismuth from acid solutions	15
Smyk N. I. Combined spectrophotometric method for determination of melamine	22
Bilyi O. V., Galagan R. L., Karlovska N. E., Glazkov E. V., Khomich O. P., Yurchenko T. S. Application chronopotentiometry with controlled sinusoidal current for investigation of electrochemistry properties of aniline and its derivatives	29
Graboviy A. K. Education-methodical set for the teaching of chemistry in the professional and methodical training of future teachers of chemistry	37
Shaforost Yu. A., Nedilko S. A., Fesych I. V. Synthesis and thermogravimetric study of the $\text{RBA}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ -based compounds	50
Litvin V. A., Korol J. D., Shepetun L. P., Galagan R. L., Yaremov P. S., Ilyin V. G. Pyrolysis of synthetic cobalt(II) fulvate as a way of preparation of cobalt-carbon nanocomposite and the isolation and characterization its graphite-like phase	56
Tsybalyuk V. V. Impact of acid modification on the composition and structure of basalt tuff	63
Minaeva V. A., Cherkasova O. P., Hmara A. V., Baryshnikov G. V., Minaev. B. F. Spectral features of the terahertz absorption and Raman scattering of corticosterone, desoxicorticosterone, acetate desoxicorticosterone and acetate corticosterone	76
Litvin V. A., Mytnik N. A., Korol J. D., Galagan R. L. Diffraction study of the structural features of iron and cobalt nanoparticles as part of the metal-carbon nanocomposites	87
Shkurdoda S. V., Pasichnyk V. V., Korol K. P., Ninova T. S., Kultenko Y. O., Vorobyova D. O. Selection of solvent systems for qualitative investigation of cannabinoids by thin layer chromatography	92
Bondarchuk S. V., Smalius V. V., Stromylo E. V., Litvin V. A., Baryshnikov G. V., Minaev B. F. NMR, UV and IR spectra of arylsulfonyl derivatives of 1,3-butadiene	99

**ВІСНИК
ЧЕРКАСЬКОГО
УНІВЕРСИТЕТУ**

Серія «Хімічні науки»
№ 14 (307). 2014

Відповідальний за випуск:

Мінаєв Б. П.

Відповідальний секретар:

Литвин В. А.

Комп'ютерне верстання

Литвин В. А.

Підписано до друку 27.03.2014. Формат 84x108/16.

Ум. друк. арк. 9. Тираж 300 пр. Зам. № 4566

Видавець і виготовлювач

Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького

Адреса: 18000, м. Черкаси, бул. Шевченка, 81, кімн. 117,

Тел. (0472) 37-13-16, факс (0472) 37-22-33,

e-mail: vydav@cdu.edu.ua, <http://www.cdu.edu.ua>

Свідectво про внесення до державного реєстру
суб'єктів видавничої справи ДК №3427 від 17.03.2009 р.