



SHEVCHENKO SCIENTIFIC SOCIETY

PROCEEDINGS

of the SHEVCHENKO
SCIENTIFIC SOCIETY

Volume XXXIII

Chemistry and Biochemistry

Lviv-2013

НАУКОВЕ ТОВАРИСТВО ім. ШЕВЧЕНКА

ПРАЦІ
НАУКОВОГО ТОВАРИСТВА
ім. ШЕВЧЕНКА

Том XXXIII

Хімія і біохімія

Львів-2013

ББК 26
П 70
УДК 551

PROCEEDINGS OF THE SHEVCHENKO SCIENTIFIC SOCIETY
OEUVRES DE LA SOCIÉTÉ SCIENTIFIQUE ŠEVČENKO
MITTEILUNGEN DER SCHEWTSCHENKO GESELLSCHAFT
DER WISSENSCHAFTEN

*Друкується за ухвалою Видавничої ради
Наукового товариства ім. Шевченка у Львові*

РЕДАКЦІЙНА КОЛЕГІЯ ТОМУ:

*Богдан КОТУР (відповідальний редактор),
Ростислав СТОЙКА (заступник відповідального редактора),
Мирослава КОВБУЗ (відповідальний секретар редколегії),
Максим ЛУЦИК, Михайло ГОНЧАР, Григорій КАЛАЧНЮК, Іван КЛІЩ,
Олександр МІНЧЕНКО, Ігор ЗАВАЛІЙ, Михайло НИКИПАНЧУК,
Микола ОБУШАК, Галина МІДЯНА, Йосип ЯТЧИШИЙ*

*Адреса: ЛНУ ім. І. Франка,
хімічний факультет, вул. Кирила і Мефодія, 6
79005, м. Львів, е-пошта: kotur@franko.lviv.ua*

EDITORIAL BOARD:

*Bogdan KOTUR (Chief Editor),
Rostyslav STOIKA (Associate Editor),
Myroslava KOVBUZ (Associate Editorial secretary),
Maxim LOOTSIK, Mykhailo GONCHAR, Grygoriy KALACHNYUK,
Ivan KLISCH, Oleksandr MINCHENKO, Ihor ZAVALIY,
Mykhaylo NYKYPANCHUK, Mykola OBUSHAK, Galyna MIDYANA,
Yosyp YATCHYSHYN*

*Address: I. Franko National University of Lviv,
Chemistry Faculty, Kyryla and Mefodiya Str. 6,
79005, Lviv, Ukraine, e-mail: kotur@franko.lviv.ua*

ISSN 1563-3950

© Наукове товариство ім. Шевченка, 2013,
укладання

РОЗДІЛ І

ХІМІЯ

УДК 544.4

Анатолій ТУРОВСЬКИЙ, Андрій КИЦЯ, Лілія БАЗИЛЯК

КВАНТОВО-ХІМІЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ КІНЕТИКИ ТА МЕХАНІЗМУ ГІДРОЛІЗУ МЕТИЛАЦЕТАТУ В РЕАКЦІЯХ ФЕРМЕНТАТИВНОГО І ГОМОГЕННОГО КАТАЛІЗУ ХІМОТРИПСИНОМ І СЕРИНОМ

*Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка НАН України,
вул. Наукова, 3^а, 79053 Львів, Україна
e-mail: andriy_kytsya@yahoo.com; bazylyak.l.I@nas.gov.ua*

Виконано квантово-хімічне моделювання реакції гідролізу метилацетату в процесі ферментативного та гомогенного каталізу Хімотрипсином і Серином, відповідно. З'ясовано, що будова активного центру Хімотрипсину, прийнятого в літературі, підтверджується нашими обчисленнями. Оцінені кінетичні параметри реакцій утворення ацилсполук та їхнього гідролізу для обох видів каталізу. Виявлено, що утворення ацилхімотрипсину відбувається через низку проміжних комплексів, зумовлених конформаційними переходами, які спричинені водневими зв'язками Хімотрипсину і залежать від вояжу атома водню активної групи Серину. Доведено, що стабілізація активованих комплексів реакцій ацилювання та деацилювання у ферментативному і гомогенному каталізі значно залежить від величини зарядів реакційного центру, що позначається на значеннях кінетичних параметрів таких реакцій. Розрахована термодинаміка елементарних стадій реакцій ацилювання та деацилювання.

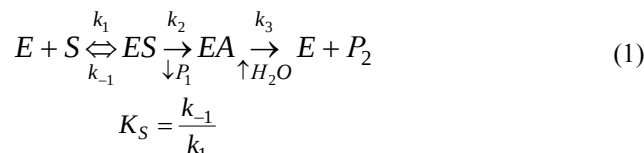
Ключові слова: квантово-хімічне моделювання, ферментативний каталіз, гомогенний каталіз, гідроліз метилацетату, реакції ацилювання та деацилювання.

1. ВСТУП

Особливо значні успіхи в дослідженні рушійних сил ферментативного каталізу були досягнуті у випадку Хімотрипсину. Хімотрипсин – це ендopeптидаза, яка в пептидах розщеплює пептидні зв'язки. Інформацію про будову молекули Хімотрипсину одержали за допомогою рентгенівського дослідження [1–4]. Виявили, що всі заряджені групи в молекулі ферменту спрямовані в бік водного розчину (за винятком трьох, які виконують специфічні функції в механізмі дії активного центру). Успіхи кінетичних досліджень у багатьох випадках були зумовлені працями М. Бергмана, Д. Фругона і Г. Нейрага, які виявили, що Хімотрипсин здатний гідролізувати також і прості низькомолекулярні продукти (аміди, складні ефіри).

Хімотрипсин за силою каталітичної дії при гідролізі складних ефірів приблизно в 10^6 перевищує OH^- та H_3O^+ .

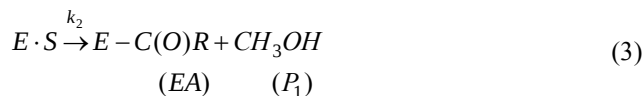
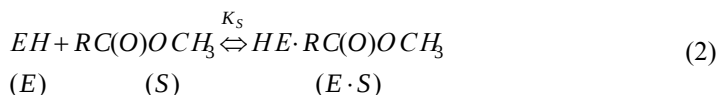
Гідроліз субстрату (амідів, складних ефірів) на активному центрі *Хімотрипсину* відбувається в декілька стадій. На першій стадії ферментативного процесу відбувається сорбція (утворення комплексу *Міхаеліса ES*). На подальших стадіях – хімічне перетворення сорбованої молекули з утворенням проміжної сполуки ацилферменту *EA* за кінетичною схемою:



P_1 і P_2 – продукти гідролізу.

Положення рівноваги визначається лише невалентними взаємодіями з білком бокових, хімічно інертних фрагментів молекули субстрату. Проміжним продуктом є ацилфермент, який є нестабільною сполукою (час життя $\sim 0,01$ сек. [5]).

Зрештою, ферментативний гідроліз можна подати у вигляді такої схеми:



Проте стадії (3) і (4) не є елементарними [6–9] і враховують швидке (рівноважне) утворення проміжного стану, яке відповідає новому конформаційному стану ферменту.

При гідролізі молекули субстрату, який сорбований на активному центрі, як атакуючий нуклеофіл є *ОН*-група *Серину* [6, 10–12]. Допускають, що висока активність *Серину* пов'язана з його оточенням в активному центрі. В його активності бере участь поряд з *Серином* також імідазольна група *His* [6, 10–11, 13]. Атом азоту *Гістидину* утворює водневий зв'язок з киснем гідроксиду *Серину*. Другий водневий зв'язок за *Бловим* [14] існує між атомом *N* і *Гістидину* та карбоксильною групою залишку *Asp*, який розміщений у глибині ферментної глобули. Система водневих зв'язків приводить до збільшення негативного заряду на *ОН* групі *Серину*, що сприяє її нуклеофільності.

На стадії ацилювання відбувається нуклеофільна атака карбоксильного вуглецю субстрату узагальненим нуклеофілом активного центру: *Ser*, *His*, *Asp*. Внаслідок ацилювання активного центру відбувається поворот залишку *Ser* навколо зв'язку $C_\alpha - C_\beta$ зв'язків, що супроводжується переміщенням атома кисню на $\sim 2,5$ Å. Імідазольна група *His* переміщується в бік розчинника [3]. У підсумку імідазольна група *His* входить до вільного ферменту (і в комплексі *Міхаеліса*) у водневий зв'язок. *Ser* в ацилферменті вносить свій атом *N* для утворення водневого зв'язку з во-

дою. Отже, активована молекула води має здатність ефективно атакувати карбонільний вуглець субстрату на стадії деацильовання. При цьому утворюється продукт гідролізу і регенерується вільний фермент. Такий в загальних рисах хімічний механізм гідролітичної дії *Хімотрипсину*, який описаний в літературі.

Нас зацікавив аналіз такого підходу до ферментативного каталізу з використанням квантово-хімічних розрахунків.

2. МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

Мета нашої праці – моделювати кінетику і механізм процесу ферментативного каталізу реакції гідролізу метилацетату *Хімотрипсином* з використанням квантово-хімічного методу.

По-перше, цікаво було розглянути постадійне моделювання процесу за загальноприйнятими схемами в літературі і, за змогою, доповнити їх.

По-друге, цікавою була оцінка кінетичних параметрів реакції ферментативного каталізу.

По-третє, доречно було порівняти кінетики процесів ферментативного та гомогенного каталізу метилацетату.

Квантово-хімічні обчислення проводили напівемпіричним методом *PM6* з використанням програми *MOPAC2009*. Для візуалізації отриманих результатів обчислень використали програму *JMol 11.8*.

Об'єкти моделювання такі:

- метилацетат;
- загальноприйнята активна форма *Хімотрипсину*, який складається з трьох фрагментів (рис. 1). На цьому ж рис. 1 зображено геометрію і електронні характеристики *Хімотрипсину*.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХНІ ОБГОВОРЕННЯ

З оптимальної геометрії активного фрагменту *Хімотрипсину* видно (рис. 1), що водневі зв'язки відповідно до відстаней існують між атомами *H1* і *N1*, а також між атомами *H2* і *N2*. Ймовірно, другий зв'язок сильніший (відстань коротша). Зазначимо, що спорідненість до електрона у *Хімотрипсиновому* фрагменті досить висока. При наближенні молекули метилацетату до *Хімотрипсину* по координаті *C1–O1* (рис. 2, **а**) при досягненні відстані 1,60 Å відбувається зміна геометрії комплексу, а також видовження водневого зв'язку *O1...H...N1*, що зумовлено конформаційними змінами молекули *Хімотрипсину*. Таке конформаційне перетворення відбувається з досить значною затратою енергії (пік 1 на рис. 3).

З рис. 2, **а** видно, що при відстані *C1–O1* 1,60 Å заряди на *H1* і *O1* дещо збільшуються; заряд на *N1* зменшується. Зміна кута *O2–N2–O3* незначна. Міжатомна відстань *O1–H1* також зросла. Незначна зміна відстані *C1–O1* призводить до значних змін в геометрії і величин зарядів на атомах фрагмента *Хімотрипсину*. Якщо відстань *C1–O1* 1,59 Å, то в наслідок нових конформаційних змін утворюється новий комплекс (α) (рис. 2, **б** і рис. 3, **а**). З рис. 2, **б** видно значне збільшення заряду на реакційному центрі *O1*. Зростає заряд на *C1* метилацетату. Заряд на *N1* значно падає внаслідок значного зменшення відстані *N1–H1*. Заряди на *N2* і *H2*, відповідно, падають з огляду на збільшення відстані водневого зв'язку внаслідок зміни міжатомних відстаней і кутів навколишніх атомів. Простежується дуже значна зміна дієдрального кута *O2–N2–O3*, що приводить до стабільнішої конформації *Хімотрипсину* (рис. 3, **а**).

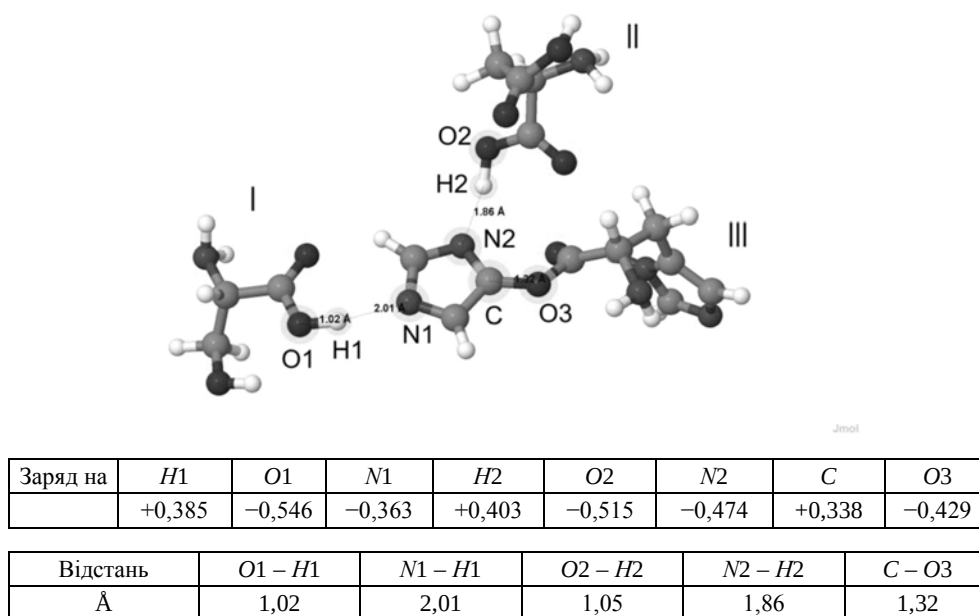


Рис. 1. Геометрія та електронні характеристики молекули *Хімотрипсину*.

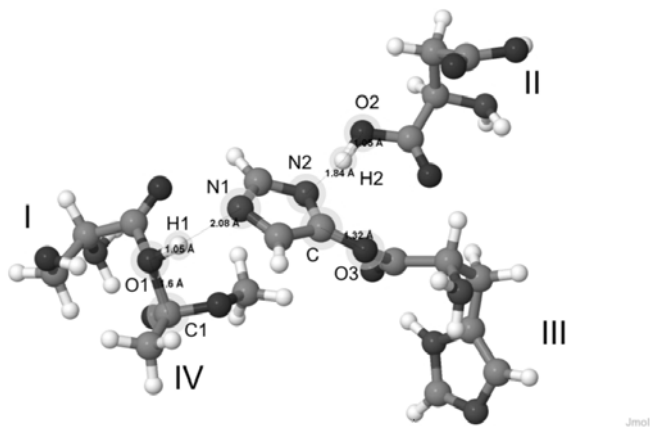
I – Ser; II – Asp; III – His. Потенціал іонізації 9,605; спорідненість до електрона: -2,601. Кут O2–N2–O3 104,8°.

У разі наближення атома C1 до O1 атом O4 (рис. 4, *a*; рис. 3, пік 2) наближається до атома H1, а при відстані 1,48 Å відбувається переміщення атома H1 до O4 та відрив від комплексу молекули метанолу. Такий процес проілюстровано піком 2 на рис. 3.

Для комплексу (рис. 4, *a*), який є активованим комплексом утворення проміжної нестабільної сполуки, найбільш суттєво зростають заряди на атомах H1 і N1. Зменшуються заряди на C1 і O1. Відстані внаслідок приєднання атома водню до O4 метилацетату (рис. 4, *a*) збільшуються відповідно для N1–H1, і зменшуються для N2–H2.

В комплексі (β) (рис. 3) при відстані C1–O1 = 1,47 Å значно зменшуються відстані O4–H1, N2–H2 і збільшуються міжатомні відстані C1–O4, N1–H1, C–O3 як підсумок суттєвих змін загальної геометрії комплексу. Заряди збільшуються на N4, N2 і H2 атомах та зменшуються на атомах H1, O1, C1 і O4. Значних змін зазнає кут O2–N2–O3.

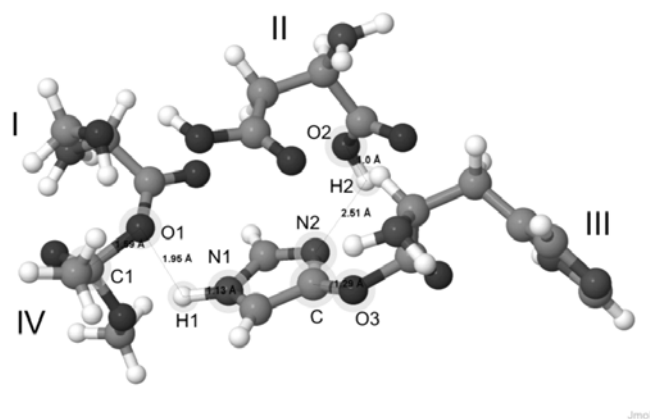
Комплекс (β) (рис. 3) переходить у проміжну сполуку через конформацію (γ) (рис. 3). Утворення проміжної сполуки [Kh–CH₃CO] (рис. 5) призводить до зменшення зарядів на атомах C1, O1, N1, N2, O3 і збільшення на атомах N2, O2, H2 і O1.



Відстань C1 – O1: 1,60 Å. Кут O2 – N2 – O3: 104,7°

Заряд на	H1	O1	N1	C1	H2	O2	N2	C	O3
	+0,399	-0,531	-0,358	+0,758	+0,401	-0,519	-0,476	+0,339	-0,432

Відстань	O1 – H1	N1 – H1	O2 – H2	N2 – H2	C – O3
Å	1,05	2,08	1,05	1,84	1,32



Відстань C1 – O1: 1,59 Å. Кут O2 – N2 – O3: 122,9°

Заряд на	H1	O1	N1	C1	H2	O2	N2	C	O3
	+0,405	-0,706	-0,212	+0,811	+0,360	-0,500	-0,457	+0,423	-0,420

Відстань	O1 – H1	N1 – H1	O2 – H2	N2 – H2	C – O3
Å	1,95	1,13	1,00	2,51	1,29

Рис. 2. Зміна геометрії комплексу в точці 1 (відповідно до рис. 3).

I – Ser, II – Asp, III – His, IV – метилацетат.

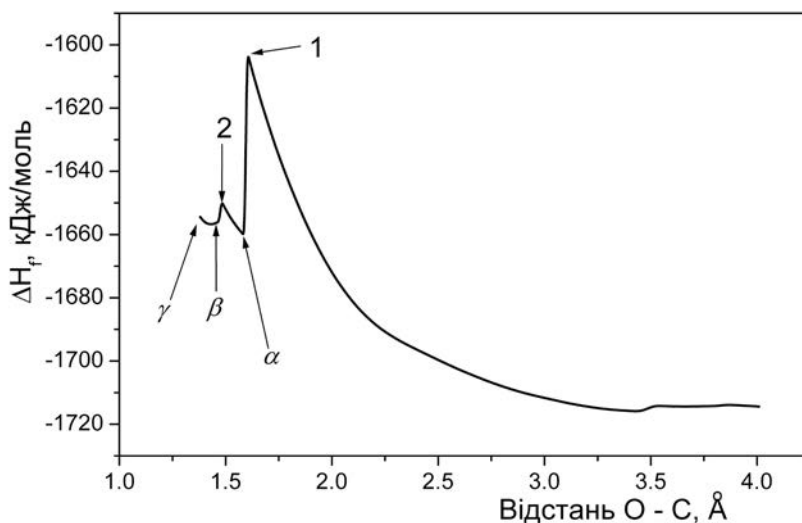
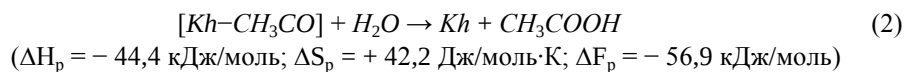
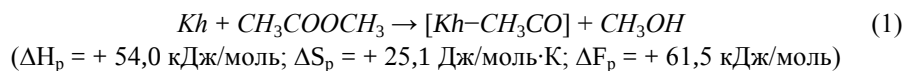


Рис. 3. Утворення комплексу $[Kh-CH_3CO]$: 1 – координація комплексу $[Kh-CH_3COOCH_3]$ (1,60 Å), перенесення атома водню від *Серину* до атома азоту; 2 – відрив метанолу (1,48 Å).

Міжатомна відстань $C1-O1$ для проміжної сполуки становить 1,39 Å. Відстань $N2...H2$ значно зростає. Дуже сильно змінюється кут $O2-N2-O3$. Спорідненість до електрона падає порівняно з вихідним активним центром *Хімотрипсину*.

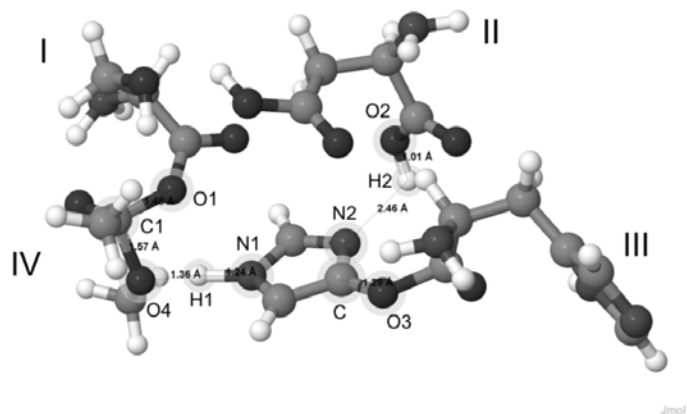
Розглянемо термодинаміку ферментативного каталізу *Хімотрипсину* реакції розщеплення зв'язку $C-O$ в метилацетаті. Далі подаємо схему процесу, термодинаміка якого розрахована без врахування взаємодій комплексів з метанолом (1) та оцтовою кислотою (2):



Тут: Kh – *Хімотрипсин*; $Kh-CH_3CO$ – *Ацилхімотрипсин*.

$\Sigma\Delta F = + 4,6 \text{ кДж/моль}; K = \exp(-\Delta F/RT) = 0,2$.

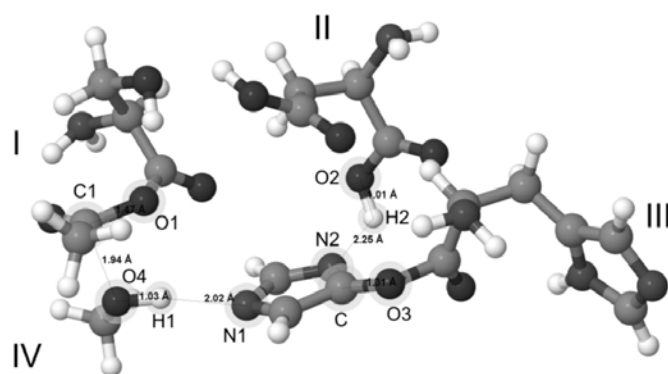
Термодинамічні характеристики вихідних речовин, продуктів реакції та проміжної сполуки (*Ацилхімотрипсину*) наведені в табл. 1. Як видно з розрахунків, процес утворення *Ацилхімотрипсину* ендотермічний. Така проміжна сполука термодинамічно не є стійкою і легко переходить у кінцеві продукти реакції деацильовання.



Відстань C1 – O1: 1,48 Å. Кут O2 – N2 – O3: 123,3°

Заряд на	H1	O1	N1	C1	O4	H2	O2	C	O3
	+0,420	-0,648	-0,280	+0,801	-0,550	+0,363	-0,502	+0,399	-0,425

Відстань	O4 – H1	C1 – O4	N2 – H1	O2 – H2	N2 – H2	C – O3
Å	1,36	1,57	1,24	1,01	2,46	1,29

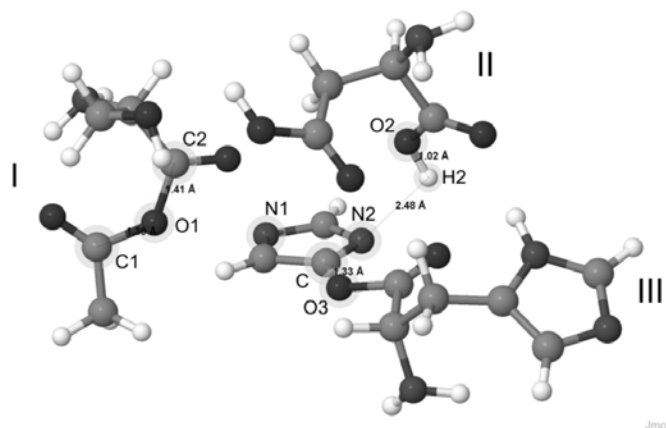


Відстань C1 – O1: 1,47 Å. Кут O2 – N2 – O3: 117,8°

Заряд на	H1	O1	N1	C1	O4	H2	O2	C	O3	N2
	+0,376	-0,623	-0,374	+0,794	-0,523	+0,378	-0,513	+0,349	-0,434	-0,481

Відстань	O1 – H1	C1 – O4	N1 – H1	O2 – H2	N2 – H2	C – O3
Å	1,03	1,94	2,02	1,01	2,25	1,31

Рис. 4. Зміна геометрії комплексу в точці 2. (а) I – Ser, II – Asp, III – His, IV – метилацетат;
(б) I – Ser + CH₃CO, II – Asp, III – His, IV – метанол.



Кут $O2 - N2 - O3$: $83,2^\circ$. Потенціал іонізації: 9,050. Спорідненість до електрона: -2,120.

Заряд на	C2	O1	N1	C1	H2	O2	C	O3	N2
	+0,595	-0,559	-0,324	+0,717	+0,388	-0,520	+0,302	-0,412	-0,419

Відстань	O1 - C1	C2 - O1	O2 - H2	N2 - H2	C - O3
Å	1,39	1,41	1,02	2,48	1,33

Рис. 5. Геометрія та електронні характеристики комплексу $[Kh-CH_3CO]$.
I – Ser + CH_3CO , II – Asp, III – His.

Таблиця 1

Термодинамічні характеристики реагентів і продуктів реакції гідролізу метилацетату

Номер за пор.	Формула / назва речовини	ΔH , кДж/моль	ΔS , Дж/моль·К	ΔF , кДж/моль
1	Хімотрипсин	-1282,8	999,6	-1580,7
2	$CH_3C(O)OCH_3$	-407,9	317,1	-502,5
3	H_2O	-227,2	188,3	-283,2
4	CH_3OH	-202,1	233,9	-272,0
5	CH_3COOH	-423,4	288,7	-509,6
6	$[Kh-CH_3CO]$	-1434,7	1057,7	-1749,7

Розглянемо кінетику реакції ацилювання та деацилювання ферментативної частини *Хімотрипсину*. Кінетичні дані реакції утворення ацилферменту і стадії його деацилювання подано в табл. 2.

На рис. 3 зображена потенціальна крива реакції утворення ацилферменту. З зображеної кривої видно, що внаслідок взаємодії *Хімотрипсину* з метилацетатом утворюється низка проміжних комплексів, які зумовлені конформаційними змінами ферменту під дією метилацетату. Енергії процесу адсорбції субстрату на ферменті достатньо для утворення комплексу *Міхаеліса* (конформація на рис. 3 (1)).

Комплекс (1), який має досить високу вільну енергію, легко переходить у комплекс (α). Перехід з комплексу (1) в комплекс (α) є екзотермічним процесом з тепловим ефектом ~ 42 кДж/моль. Комплекс (α) легко переходить в активований комплекс (2) (див. рис. 3, пік 2) з енергією активації ~ 8 кДж/моль. Активований комплекс (2) переходить у конформацію (β), а (β) переходить в конформацію (γ), яка з надзвичайно малим бар'єром переходить в проміжну сполуку – ацилфермент. Ентальпії активації утворення ацилферменту дещо завищені внаслідок неточності напівемпіричних методів розрахунку. Проте якісно кінетичним характеристикам процесу можна довіряти (табл. 2). Вільна енергія активації реакції ацилювання становить 32,6 кДж/моль, а для реакції деацилювання $\Delta F^\ddagger = 16,7$ кДж/моль, тобто швидкість реакції деацилювання набагато більша. Реакція ацилювання є лімітуючою стадією процесу гідролізу метилацетату.

Таблиця 2

Кінетичні параметри ферментативного каталізу утворення ацилферменту

Стадія	Точка розрахунку	ΔH , кДж/моль	ΔS , Дж/моль·К	$\Delta H^\ddagger$, кДж/моль	$\Delta S^\ddagger$, Дж/моль·К
1	Вихідні речовини	-1715,8	1150,6	63,6	102,5
	Активований комплекс	-1652,3	1046,0		
	Продукти реакції	-1669,0	1099,6		
2	Вихідні речовини	-1700,4	890,4	46,9	157,3
	Активований комплекс	-1653,5	1047,7		
	Продукти реакції	-1812,5	1013,8		

З рис. 6 видно, що активований комплекс реакції деацилювання проміжного продукту утворюється при міжатомній відстані $C-O$ 1,75 Å. Процес деацилювання екзотермічний і проходить з тепловим ефектом 146,4 кДж/моль. Ймовірно процес деацилювання одностадійний, тобто його можна вважати елементарним. Значна різниця в ентропіях активації реакцій ацилювання та деацилювання пояснюється більш розрихленою структурою активованого комплексу для реакції деацилювання.

Зауважимо, що значний вклад у значення констант швидкостей у реакціях ацилювання та деацилювання *Хімотрипсину* характеризується ентропійними чинниками, що пов'язано з великим вкладом в $\Delta S^\ddagger$ активації коливальних складових ентропії, які зумовлені низькочастотними коливаннями зв'язків.

Для порівняння цікаво було *вивчити моделювання реакції кислотного гомогенного каталізу метилацетату*.

Об'єкти дослідження такі:

- метилацетат;
- Серин.

Допускали, що процес гомогенного каталізу проходить також через стадію ацилювання та деацилювання. Розрахунки термодинамічних параметрів реагентів, проміжних і кінцевих продуктів подано в табл. 3.

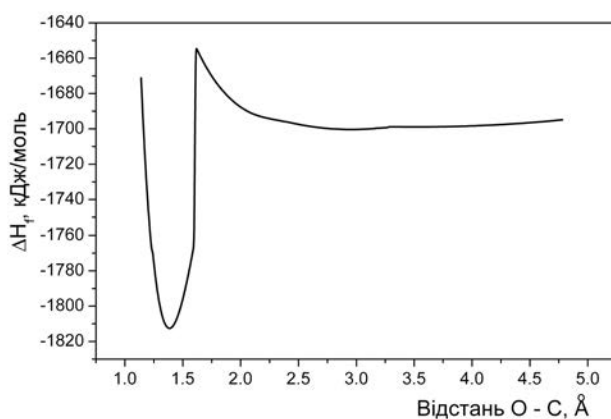


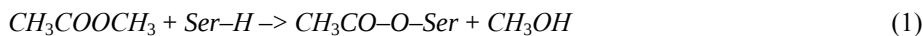
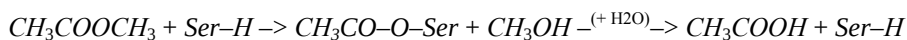
Рис. 6. Потенціальна крива деацилювання комплексу Хімотрипсину.

Таблиця 3

Термодинамічні характеристики реагентів

Номер за пор.	Формула / назва речовини	ΔH , кДж/моль	ΔS , Дж/моль·К	ΔF , кДж/моль
1	$Ser-H$	-580,3	367,4	-689,9
2	$CH_3C(O)OCH_3$	-407,9	317,1	-502,5
3	H_2O	-227,2	188,3	-283,2
4	CH_3OH	-202,1	233,9	-272,0
5	CH_3COOH	-423,4	288,7	-509,6
6	$CH_3CO-O-Ser$	-734,7	455,6	-870,3

Схема процесу:



$$(\Delta H_p = +51,5 \text{ кДж/моль}, \Delta S_p = +5,0 \text{ Дж/моль·К}, \Delta F_p = +49,8 \text{ кДж/моль})$$

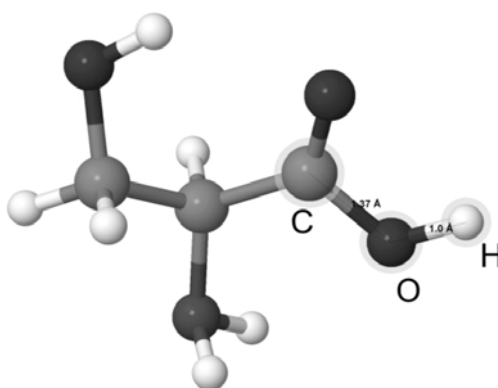


$$(\Delta H_p = -41,8 \text{ кДж/моль}, \Delta S_p = +12,1 \text{ Дж/моль·К}, \Delta F_p = -45,2 \text{ кДж/моль})$$

$$\Sigma \Delta F = +4,6 \text{ кДж/моль}, K = \exp\left(-\frac{\Delta F}{RT}\right) = 0,16.$$

З розрахунків видно, що стадія утворення проміжного продукту ендотермічна і його утворення не є термодинамічно стійким. Ймовірно, що і час існування проміжного продукту надзвичайно малий. Реакція гідролізу проміжної сполуки термодинамічно вигідна. Загалом вільна енергія процесу гідролізу становить +4,6 кДж/моль. Приблизно в межах похибки реакція гідролізу метилацетату є термодинамічно дозволеною.

Розглянемо кінетику процесу каталізу. На рис. 7 зображено міжатомні відстані й електронні характеристики *Серину*.



Кут $C-O-H$: $113,0^\circ$. Потенціал іонізації: 10,232. Спорідненість до електрона: $-0,066$.

Заряд на	<i>H</i>	<i>O</i>	<i>C</i>	Відстань	<i>O-H</i>	<i>C-O</i>
	+0,348	-0,536	+0,561	Å	1,00	1,37

Рис. 7. Геометрія і електронні характеристики *Серину*.

Потенціал йонізації дещо вищий, ніж у випадку *Хімотрипсину*. Спорідненість до електрона досить низька.

В активованому комплексі ацилсерину (див. рис. 8) простежується значна зміна зарядів на реакційному центрі $C-O$ порівняно з вихідною системою.

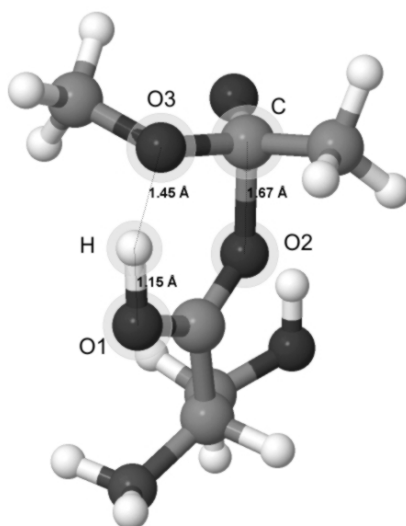
Остаточний проміжний продукт – ацилсерин – утворюється при відстані $C-O \sim 1,5$ Å (рис. 9).

Процес утворення проміжного продукту ендотермічний (рис. 10) з теплою реакції ~ 46 кДж/моль.

Перетворення активованого комплексу в проміжний продукт відбувається екзотермічно з теплою ~ 25 кДж/моль.

Активований комплекс реакції гідролізу (рис. 11) проміжного продукту утворюється за між'ядерної відстані $C-O \sim 1,6$ Å. Реакція гідролізу екзотермічна і відбувається з теплою $\sim 27,2$ кДж/моль.

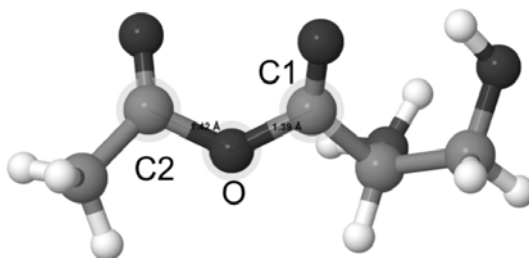
Кінетичні параметри реакції утворення проміжного продукту (ацилювання) і кінцевих продуктів (гідроліз) наведені в табл. 4. Потенціальні криві стадій зображено на рис. 10 і рис. 11.



Jmol

Заряд на	H	O1	O2	C	O3	Відстань	C-O2	O1-H	H-O3
	+0,418	-0,537	-0,570	+0,771	-0,585	Å	1,67	1,15	1,45

Рис. 8. Геометрія і величини зарядів активованого комплексу утворення ацилсерину.



Jmol

Кут C-O-C: 126,1°. Потенціал іонізації: 10,012 еВ. Спорідненість до електрона: -0,401 еВ.

Заряд на	C1	O	C2	Відстань	C1-O1	O-C2
	+0,584	-0,570	+0,703	Å	1,390	1,42

Рис. 9. Геометрія і електронні характеристики комплексу $CH_3CO-O-Ser$ (реакція ацилювання).

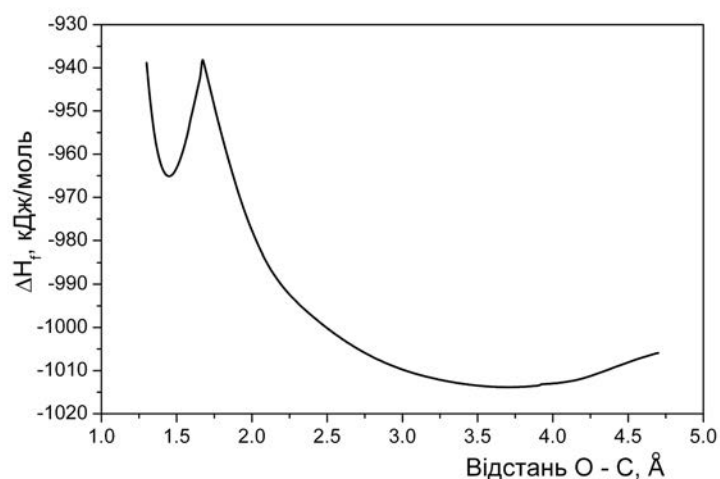


Рис. 10. Потенціальна крива утворення проміжної сполуки ацилсерину $CH_3CO-O-Ser$.

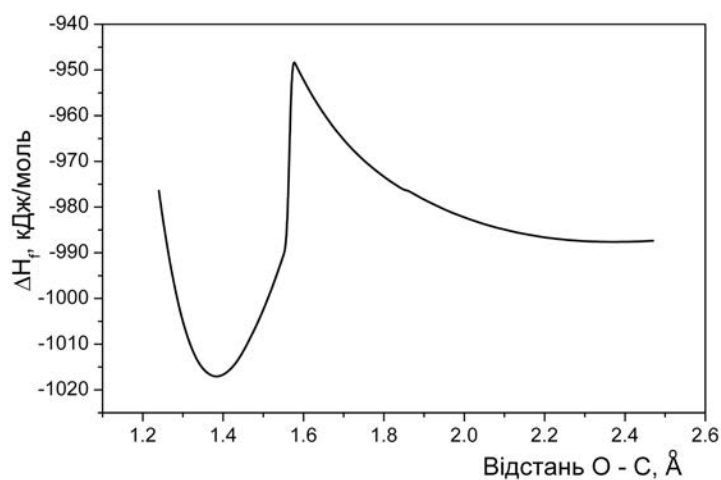


Рис. 11. Потенціальна крива реакції деацилювання $CH_3CO-O-Ser$.

Теплота активації реакції ацилювання набагато більша, ніж $\Delta H^\ddagger$ реакції деацилювання. Проте ентропія активації першої реакції значно більша.

Вільна енергія активації реакції ацилювання становить $-2,9$ кДж/моль. Вільна енергія активації реакції деацилювання при $T = 298$ К становить $+19,7$ кДж/моль. Тобто друга стадія є лімітуючою, тоді як для ферментативної реакції лімітуючою є стадія ацилювання.

Більша спорідненість до електрона активного фрагмента *Хімотрипсину* (–2,601 еВ) пояснює пришвидшення ферментативного каталізу, порівняно з гомогенним каталізом *Серином*, спорідненість якого до електрона досить низька (–0,0066 еВ).

Таблиця 4

Кінетичні параметри реакцій ацилювання та деацилювання *Серину*

Стадія	Точка розрахунку	ΔH , кДж/моль	ΔS , Дж/моль·К	E_d , кДж/моль	$\Delta S^\#$, Дж/моль·К
1	Вихідні речовини	–1013,8	573,6	74,99	129,7
	Активований комплекс	–938,9	443,9		
	Продукти реакції	–965,2	571,5		
2	Вихідні речовини	–987,4	513,4	40,6	34,7
	Активований комплекс	–946,8	478,6		
	Продукти реакції	–1017,1	433,9		

Якщо допустити, що реакційні центри *C1–O1* для *Хімотрипсину* і *Серину* мають приблизно однакові резонансні інтеграли та інтеграли перекривання, то орбітальну енергію цих двох реакцій визначатимемо за формулою [15]

$$E_{orbit} \approx \frac{const}{I - E},$$

де I – це потенціал йонізації (донора), а E – спорідненість до електрона (акцептора).

Для метилацетату $I \approx 11,66$ еВ; E для *Хімотрипсину* становить –2,66 еВ, тоді як для *Серину* це значення становить – 0,0066 еВ. Відповідно, орбітальні енергії взаємодії для реакції утворення проміжних ацилсполук будуть становити

$$\frac{const}{14,32} \text{ і } \frac{const}{11,67},$$

відповідно; тобто орбітальна енергія утворення ацилхімотрипсину буде в 1,22 раза меншою, порівняно з проміжною енергією утворення ацилсполуки у випадку гомогенного каталізу *Серином*.

Варто зазначити, що електронна структура реагентів суттєво впливає на реакцію гідролізу зв'язку *C–O* в метилацетаті в процесі ферментативного та в процесі гомогенного каталізу (кислотного). Наприклад, величини зарядів на активних атомах кисню гідроксильних груп серинового фрагмента *Хімотрипсину* і самого вільного *Серину*, відповідно становлять –0,546 і –0,536, що призводить до більшої нуклеофільності *Хімотрипсину*.

У процесі ферментативного каталізу значно змінюються електронні характеристики реагентів, що призводить до значних змін нуклеофільності реакційного центру *Хімотрипсину* та реакційного центру субстрату (метилацетату). Якщо

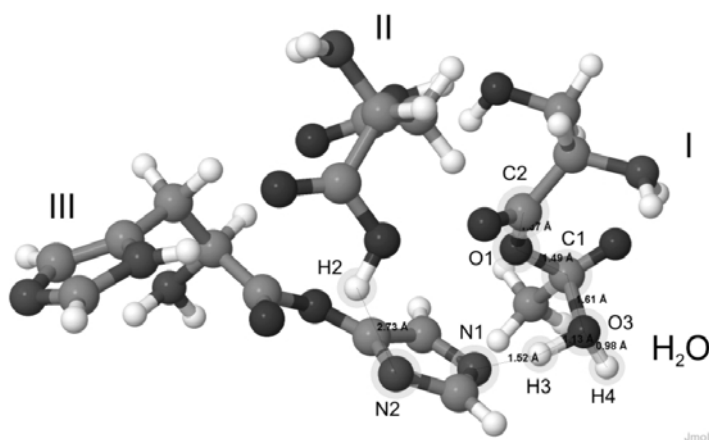
прийняти за характеристики таких реакційних центрів відповідні заряди, то отримаємо таку картину. Величини зарядів атомів по шляху реакції $C1^+-O1^-$ (рівноважний стан) змінюється від +0,666, -0,559 до +0,801, -0,648 в активованому комплексі.

Для реакції гомогенного каталізу метилацетату *Серином* в рівноважному стані заряди на реакційних центрах *C* і *O* дорівнюють +0,666 і -0,536 відповідно, а для активованого комплексу +0,771 і -537.

З цього випливає, що нуклеофільність реакційного центру (атом кисню *Серину*) *Хімотрипсину* дещо більша, ніж така сама характеристика для *Серину*. Загалом можна зробити висновок, що стабілізація активованого комплексу за рахунок зарядів реакційного центру *C-O* буде більшою, порівняно з гомогенним каталізом молекулою *Серину*. Відповідно до цього і теплота утворення активованого комплексу буде меншою у випадку ферментативного каталізу, що і приводить до меншої теплоти активації утворення ацилферменту.

Зазначимо, що активований комплекс ацилферменту у випадку ферментативного каталізу стабілізується також і завдяки утворенню водневого зв'язку атома водню *His* і атома кисню метилацетату (у підсумку атом водню переходить на кисень з утворенням метанолу).

Розглянемо більш детально реакцію деацилювання *Хімотрипсину*. Атом вуглецю *C1* (рис. 12) атакується атомом кисню *O3* молекули води з одночасною атакою водню води атома азоту *N* імідазольної групи *His*. Геометрія та розподіл зарядів в активованому комплексі ацилтрипсину зображено на рис. 12.



Заряд на	C2	O1	N1	C1	H2	H3	H4	O3	N2
	+0,633	-0,651	-0,420	+0,794	+0,374	+0,412	+0,336	-0,554	-0,401

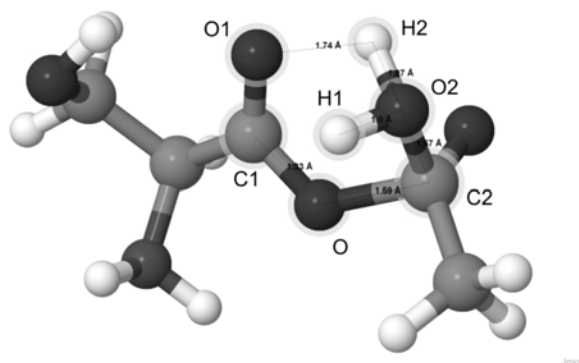
Відстань	O1 – C1	C2 – O1	O3 – C1	O3 – H3	O3 – H4	N1 – H3	N2 – H2
Å	1,49	1,37	1,61	1,13	0,98	1,52	2,73

Рис. 12. Геометрія активованого комплексу та заряди деяких атомів $[Kh-CH_3CO]-H_2O$.
I – Ser + CH_3CO , II – Asp, III – His.

Величина зарядів на реакційному центрі активованого комплексу ацилхімолотрипсину $C1-O3$, відповідно, становлять $+794$ і $-0,554$, тоді як для активованого комплексу ацилсерину значення таких зарядів становлять $C2 (+757) - O2 (-0,549)$ (див. рис. 13).

З порівняння двох реакцій гідролізу ацилхімолотрипсину й ацилсерину можна зробити висновок, що більша стабілізація активованого комплексу простежується у випадку стадії деацилювання ацилхімолотрипсину. Завдяки такій більшій стабілізації активованого комплексу реакції деацилювання спостерігається дещо менша енергія активації для ферментативної реакції.

В реакції гідролізу ацилсполук нуклеофілом є молекула води. Електронні характеристики молекули води подано в підписах до рис. 13. Враховуючи, що потенціал йонізації ацилхімолотрипсину становить $9,05$ eV, а для ацилсерину ~ 10 eV (різниця 96 кДж/моль), можна дійти висновку, що реакція деацилювання відбуватиметься з меншою енергією активації для ацилхімолотрипсину. Ймовірно, що реакції деацилювання відбуваються за участю молекули гідроксонію, який має досить високу спорідненість до електрона.



Заряд на	C1	O	C2	O1	O2	H1	H2
	+0,634	-0,636	+0,757	-0,645	-0,459	+0,346	+0,404

Відстань	C1 - O	O - C2	O2 - C2	O2 - H1	O2 - H2	O1 - H2
Å	1,33	1,58	1,57	1,00	1,07	1,74

H_2O	H_3O^+
Заряд на O: $-0,6188$	Заряд на O: $-0,122$
Заряд на H: $+0,3094$	Заряд на H: $+0,374$
Відстань O - H: $0,95$ Å	Відстань O - H: $1,04$ Å
Потенціал йонізації: $11,906$	Потенціал йонізації: $22,869$
Спорідненість до електрона: $4,068$	Спорідненість до електрона: $-6,346$

Рис. 13. Геометрія активованого комплексу $[CH_3CO-O-Ser] - H_2O$.

Також розглянули реакцію гідролізу метилацетату в присутності сірчаної кислоти. З'ясували, що перша стадія ацилювання відбувається з $\Delta H_{\text{реакц}} = +5,8$ кДж/моль, $\Delta S_{\text{реакц}} = -12,1$ Дж/моль·К, $\Delta F_{\text{реакц}} = +9,6$ кДж/моль. Друга стадія деацилювання характеризується такими термодинамічними параметрами: $\Delta H_{\text{реакц}} = +3,8$ кДж/моль, $\Delta S_{\text{реакц}} = 29,3$ Дж/моль·К, $\Delta F_{\text{реакц}} = -5,0$ кДж/моль. Сумарна реакція:

$$\Sigma \Delta F_{\text{реакц}} = +4,6 \text{ кДж/моль}; K = \exp\left(-\frac{\Delta F}{RT}\right) = 0,16.$$

Активаційні параметри реакції ацилювання: $\Delta H^\ddagger = 143,1$ кДж/моль, $\Delta S^\ddagger = 42,2^\circ$ Дж/моль·К, $\Delta F^\ddagger = \sim 130$ кДж/моль.

Активаційні параметри реакції деацилювання: $\Delta H^\ddagger = 43,1$ кДж/моль, $\Delta S^\ddagger = 34,7$ Дж/моль·К, $\Delta F^\ddagger = 32,6$ кДж/моль.

Порівнюючи кінетики гідролізу метилацетату в присутності сірчаної кислоти, треба зазначити, що процес деацилювання відбувається з такими самими кінетичними параметрами, як і у випадку *Серину*. Проте, енергія активації для H_2SO_4 майже вдвічі більша, а ентропія активації надто мала.

З величини $\Delta F^\ddagger$ видно, що лімітуючою стадією в реакції гідролізу метилацетату сірчаною кислотою є стадія утворення ацилпродукту, тоді як для *Серину* спостерігаємо зворотну картину. Ймовірно, не можна однозначно стверджувати про те, що для всіх реакцій гідролізу ефірів різними субстратами лімітуючою стадією є реакція утворення проміжного продукту (ацилферменту).

Квантово-хімічні розрахунки засвідчують, що насправді в активній частині ферменту існують водневі зв'язки, завдяки яким збільшується нуклеофільність реакційного атома кисню *Серину*. Ці зв'язки значною мірою визначають механізм утворення ацилферменту і впливають на значення їхніх кінетичних параметрів ферментативного каталізу і саму геометрію конформерів по шляху реакції.

З цього можна зробити такі висновки.

Реакція утворення проміжного продукту ацилхімотрипсину не є елементарною (як це описано в літературі [16]), а складається, ймовірно, з таких стадій:

- 1) водневий зв'язок серинова група – імідазольна група $O-H...N$ дещо видовжується; ендотермічно утворюється комплекс *Michaelis*;
- 2) екзотермічний перехід атома водню до атома азоту (імідазольної групи *His*) (конформер α);
- 3) утворення активованого комплексу реакції ацилювання (2);
- 4) перетворення активованого комплексу в комплекс ацилферменту (конформер β), який переходить у конформер γ , і остаточно в проміжний продукт (ацилхімотрипсин).

Тобто реакцію ацилювання *Хімотрипсину* можна подати за схемою:

фермент + метилацетат $\leftrightarrow$ комплекс *Michaelis* $\leftrightarrow$ конформер $\alpha \leftrightarrow$ конформер $\beta \leftrightarrow$ конформер $\gamma \leftrightarrow$ ацилфермент.

Отже, реакція утворення ацилхімотрипсину складається з низки конформаційних перетворень самих реагентів по шляху реакції.

Проте у нас є деякі сумніви щодо загальноприйнятих позицій утворення самого комплексу *Michaelis*, які не можуть бути вирішені шляхом напівемпіричних розрахунків. Прийнято, що енергії процесу адсорбції субстрату на активному центрі ферменту достатньо для утворення комплексу *Michaelis*, який потребує досить

високої енергії утворення. Сумнівно, щоб фізична адсорбція змогла забезпечити таку енергетику.

Як свідчить практика квантово-хімічних розрахунків таких систем, взаємодія в них відбувається з досить низькими енергіями активації, проте і з незначними тепловими ефектами, які не здатні ініціювати утворення комплексу *Міхаеліса*.

До такого комплексоутворення може привести хімічна адсорбція, або якийсь інший підхід. Наприклад, субстрат адсорбується на активній частині і виводить з рівноважного стану.

Кожний фермент, окрім реакційних центрів, має суттєву білкову частину. Вільна енергія ферменту є в рівноважному неробочому стані і є відносно стабільною; тобто фермент є з мінімальною вільною енергією. При адсорбції субстрату на активному центрі внаслідок взаємодії значно міняється конформація ферменту. Результатом цього є зміни невалентних і валентних зв'язків у молекулі, що призводить до збільшення вільної енергії системи, яка розподіляється між зв'язками системи, в тім числі і на реакційному центрі. Така збурена система ферменту приводить до короткотривалого хімічного акту з утворенням продуктів плюс вільний фермент, який має вихідну конформацію, яка знову збурюється субстратом.

Теоретично ця гіпотеза може бути підтверджена квантово-хімічними розрахунками на основі теорії збурень.

Можливо позитивний результат про розподіл енергії збуреної системи можна одержати відповідно до теорії *РРКМ* [17]. Згідно з цією теорією перетворення комплексу фермент–субстрат, як відомо, пов'язане з перерозподілом енергії між різними степенями свободи. Проте нульова енергія збуреного комплексу й активованого комплексу, а також потенціальна енергія зв'язків, які утворюють активний комплекс, не підлягають такому розподілу. Залишкові енергії збуреного комплексу й активованого комплексу називають незв'язаними енергіями. Різні ступені свободи відіграють різну роль в обміні енергії. Адіабатичні ступені свободи практично не передають енергії зв'язків, які розриваються, внаслідок малої ймовірності передачі енергії із зовнішніх степенів свободи на внутрішні ступені, що відповідають трьом обертальним і трьом поступальним рухам системи як цілого.

Внутрішні ступені свободи будуть складатися з активних і неактивних степенів свободи. Активні ступені свободи – це ступені без обмежень енергії зв'язків, які утворюються або розриваються, а неактивні ступені свободи можуть передавати енергію зв'язків тільки тоді, коли активний комплекс є активованим комплексом.

Отже, схематично реакцію ініціювання ферменту субстратом можна подати за схемою:

фермент (домен) + H_2O → сольват – фермент + субстрат → збурений фермент – субстрат (нова конформація) → фермент – субстрат з розподіленою енергією по степенях свободи в комплексі *Міхаеліса* → активований комплекс → продукти + фермент.

В літературі найбільш суттєвими причинами прискорення ферментативних реакцій, порівняно з гомогенними каталітичними процесами, є такі:

- 1) сорбційна взаємодія з білком бокових субстратних груп пришвидшує реакцію в 10^7 разів;
- 2) поліфункціональний каталіз (загальний кислотно–основний каталіз) може привести до прискорення реакції в 10 разів;

3) мікроефекти середовища активного центру можуть змінювати швидкість каталізу на десятки порядків.

Ймовірно, дуже важливу роль у процесах ферментативного каталізу відіграють мікроефекти середовища активного центру. Швидкість каталізу в таких випадках може змінюватися на десятки порядків. Однак у цьому напрямі майже нічого не зроблено.

ВИСНОВКИ:

Проведено квантово-хімічне моделювання реакції гідролізу метилацетату в процесах ферментативного каталізу Хімотрипсином, на підставі якого запропоновано найбільш імовірний механізм проходження процесу, до якого входить стадія утворення проміжного продукту – ацилхімотрипсину. З'ясовано, що утворення проміжного продукту ацилхімотрипсину не є елементарною реакцією, а складається з низки конформаційних перетворень самих реагентів по шляху реакції. Доведено, що будова активного центру Хімотрипсину, прийнятого в літературі, підтверджується проведеними обчисленнями. Оцінені кінетичні параметри реакцій утворення ацилсполук та їхнього гідролізу для обох видів каталізу. Показано, що утворення ацилхімотрипсину відбувається через низку проміжних комплексів, зумовлених конформаційними переходами, які спричинені водневими зв'язками Хімотрипсину і залежать від зміщення атома водню активної групи Серину. Доведено, що стабілізація активованих комплексів реакцій ацилювання і деацилювання у ферментативному та гомогенному каталізі значно залежить від величини зарядів реакційного центру, що позначається на значеннях кінетичних параметрів таких реакцій.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Blow D. M., Steitz T. A.* X-ray diffraction studies of enzymes // *Ann. Rev. Biochem.* – 1970. – Vol. 39. – P. 63–100.
2. *Matthews B. W., Sigler P. B., Henderson R., Blow D. M.* Three-dimensional Structure of Tosyl- α -chymotrypsin // *Nature.* – 1967. – Vol. 214. – P. 652–656.
3. *Henderson R. J.* Structure of crystalline α -chymotrypsin: IV. The structure of indoleacryloyl- α -chymotrypsin and its relevance to the hydrolytic mechanism of the enzyme // *Mol. Biol.* – 1970. – Vol. 54. – P. 341–354.
4. *Birktoft J. J., Blow D. M., Henderson R., Steitz T. A.* The Structure of α -Chymotrypsin // *Phil. Trans. Roy. Soc. (London).* – 1970. – Vol. B 257. – P. 67–76.
5. *Miller Ch. G., Bender M. L.* Direct observation of an acyl-enzyme intermediate in the α -chymotrypsin-catalyzed hydrolysis of a specific substrate at neutral pH // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1968. – Vol. 90. – P. 6850–6852.
6. *Бернхард С.* Структура и функция ферментов. – М.: Мир, 1971.
7. *Hess G. P., McConn J., Ku E., McConkey G.* Studies of the Activity of Chymotrypsin // *Phil. Trans. Roy. Soc. (London).* – 1970. – Vol. B 257. – P. 89–104.
8. *Bernhard S. A., Gutfreund H.* Steps in the Reactions of Proteolytic Enzymes with Their Substrates // *Phil. Trans. Roy. Soc.* – 1970. – Vol. B 257. – P. 105–110.
9. *Himoe A., Brandt K., Hess G. P.* On the relationship between the conformation and the catalyzed reactivity of acyl-chymotrypsin // *J. Mol. Biol.* – 1971. – Vol. 55. – P. 215–230.
10. *Мосолов В. В.* Протеолитические ферменты. – М.: Наука, 1971. – 414 с.

11. *Cunningham L.* The Structure and Mechanism of Action of Proteolytic Enzymes // Comprehensive Biochem. – 1965. – Vol. 16. – P. 85–188.
12. *Bender M. L., Kezdy F. J.* The Current Status of the α -Chymotrypsin Mechanism // J. Amer. Chem. Soc. – 1964. – Vol. 86. – P. 3704–3714.
13. *Березин И. В., Мартинек К.* // В сб.: Структура и функции ферментов – Изд-во МГУ, 1972.
14. *Blow D. M., Birktoft J. J., Hartley B. S.* Role of a Buried Acid Group in the Mechanism of Action of Chymotrypsin // Nature – 1969. – Vol. 221. – P. 337–339.
15. Реакционная способность и пути реакции [Под ред.: Клопман Г.] – М.: Мир, 1977. – 383 с.
16. *Березин И. В., Мартинек К.* Основы физической химии ферментативного катализа – М.: Высш. шк., 1978. – 350 с.
17. *Степухович А. Д., Улицкий В. А.* Кинетика и термодинамика радикальных реакций крекинга – М.: Химия, 1975. – 255 с.

SUMMARY

Anatoly TUROVSKY, Andry KYTSYA, Liliya BAZYLYAK

QUANTUM-CHEMICAL MODELING OF THE KINETICS AND CHEMICAL MECHANISM OF THE METHYL ACETATE HYDROLYSIS IN REACTIONS OF THE ENZYMATIC AND HOMOGENEOUS CATALYSIS BY CHEMO-TRYPSIN AND SERINE

*L.M. Lytvynenko institute of physical-organic chemistry and coal chemistry
National Academy of Science of Ukraine
3a Naukova Str., 79053 Lviv, Ukraine;
e-mail: andriy_kytsya@yahoo.com; bazylyak.L.I@nas.gov.ua*

It has been done the quantum-chemical modeling of the methyl acetate hydrolysis reaction in the processes of enzymatic and homogeneous catalysis by Chymotrypsin and Serine respectively. It was shown, that the structure of an active center of the Chymotrypsin taken in references is proved by our calculations. It were estimated the kinetic parameters for the reactions of acyl compounds formation and also of their hydrolysis for both types of the catalysis. It was shown, that the formation of acylchymotrypsin proceeds via a series of the intermediate complexes, caused by the conformation transition, which, in a great measure, caused by the hydrogen bonds of the Chymotrypsin and depend on the journey of Serine active group hydrogen atom. It was established, that the stabilization of the activated complexes of the acidulating and deacidulating reactions in enzymatic and homogeneous catalysis in a great measure depends on a value of the charges of the reactive center, that is indicated on the values of the kinetic parameters of such reactions. It has been calculated the thermodynamics of the elementary stages for the acidulating and deacidulating reactions.

Keywords: quantum-chemical modeling, enzymatic catalysis, homogeneous catalysis, methyl acetate hydrolysis, acidulating and deacidulating reactions.

РЕЗЮМЕ

Анатолій ТУРОВСЬКИЙ, Андрій КИЦЯ, Лілія БАЗЫЛЯК

КВАНТОВО-ХІМІЧЕСЬКЕ МОДЕЛЮВАННЯ КІНЕТИКИ І МЕХАНІЗМА ГІДРОЛІЗА МЕТИЛАЦЕТАТА В РЕАКЦІЯХ ФЕРМЕНТАТИВНОГО І ГОМОГЕННОГО КАТАЛІЗА ХІМОТРИПСИНОМ І СЕРИНОМ

*Институт физико-органической химии и углехимии им. Л. М. Литвиненка НАН Украины,
ул. Научная, 3^а, 79053 Львов, Украина
e-mail: andriy_kytsya@yahoo.com; bazyljak.L.I@nas.gov.ua*

Проведено квантово-химическое моделирование реакции гидролиза метилацетата в процессах ферментативного и гомогенного катализа Химотрипсином и Серином соответственно. Показано, что строение активного центра Химотрипсина, принятого в литературе, подтверждается нашими расчетами. Оценены кинетические параметры реакций образования ацилсоединений и их гидролиза для обоих видов катализа. Показано, что образование ацилхимотрипсина происходит через ряд промежуточных комплексов, обусловленных конформационными переходами, которые, вызваны водородными связями Химотрипсина и зависят от вояжа атома водорода активной группы Серина. Доказано, что стабилизация активированных комплексов реакций ацилирования и деацилирования в ферментативном и гомогенном катализе в значительной мере зависит от величины зарядов реакционного центра, что сказывается на значениях кинетических параметров таких реакций. Рассчитана термодинамика элементарных стадий реакций ацилирования и деацилирования.

Ключевые слова: квантово-химическое моделирование, ферментативный катализ, гомогенный катализ, гидролиз метилацетата, реакции ацилирования и деацилирования.

Надійшла 02.04.2012.
Після доопрацювання 16.05.2012.
Прийнята до друку 20.02.2013.

УДК 543.224-324+543.544.4

Микола БЛАЖЕВСЬКИЙ, Оксана КОРЕТНИК

ОКИСНО-ВІДНОВНИЙ ПОТЕНЦІАЛ СИСТЕМИ ПЕРОКСОМОНОСУЛЬФАТ/СУЛЬФАТ ТА ЙОГО ЗАЛЕЖНІСТЬ ВІД pH СЕРЕДОВИЩА

*Національний фармацевтичний університет,
вул. Блюхера, 4, 61168 Харків, Україна,
e-mail: blazejowski@ukr.net*

Виведено узагальнене електрохімічне рівняння взаємодії протонованих частинок окисненої та відновленої форм системи пероксомоносульфат/сульфат та виконано теоретичну інтерпретацію залежності окисно-відновного потенціалу її як функції pH середовища. З'ясовано, що зі зміною pH змінюється природа хімічних частинок, а відтак змінюється і вигляд узагальненого електрохімічного рівняння взаємодії, що призводить до залежності окисно-відновного потенціалу від pH середовища. Виконано числове обчислення залежності E від pH.

Ключові слова: пероксомоносульфат, окисно-відновний потенціал, залежність від pH.

Відомо, що стандартні потенціали придатні для обчислення рівноваг у ідеальних системах, коли можна знехтувати електростатичними взаємодіями та конкуруючими хімічними реакціями за участю окисненої і/або відновленої форми. Стандартний окисно-відновний потенціал електрода передбачає потенціал системи за умов, коли активності окисненої та відновленої форм рівні між собою і дорівнюють 1 моль/л, йдеться про гіпотетичний стандартний 1 моль/л розчин, в якому коефіцієнт активності кожної розчиненої речовини дорівнює 1.

Для зменшення похибок в обчисленнях, які проводять для реальних умов, перевагу надають *формальним потенціалам*. Формальним потенціалом (φ°) прийнято називати потенціал напівреакції за умов, коли концентрації (а не активності) окисненої та відновленої форм дорівнюють 1 моль/л, а концентрації сторонніх електролітів достеменно відомі [1]. На відміну від стандартного формальний потенціал враховує коефіцієнти активності, тобто залежить від йонної сили розчину, а також величини pH. Якщо коефіцієнт активності дорівнює 1 (наприклад, у сильно розбавлених розчинах за відсутності конкуруючих рівноваг), то формальний потенціал збігається зі стандартним потенціалом

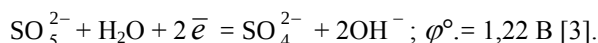
$$\varphi^{\circ'} = \varphi^\circ + (0,059/n) \cdot \lg(\gamma_{\text{ox}}/\gamma_{\text{red}}) = \varphi^\circ.$$

Точність такого наближення для багатьох обчислень виявляється достатньою.

Якщо константи конкуруючих рівноваг і концентрації сторонніх електролітів (у тому числі і йонів гідрогену, тобто рН розчину) достеменно відомі, а йонна сила не надто висока і її впливом можна знехтувати, то за даними величини стандартного потенціалу напівреакції можна обчислити *формальний потенціал* і використати його для подальших обчислень. Треба бути обережним, оскільки неврахування якої-небудь рівноваги у системі може призвести до великих (значних) помилок [2].

У разі використання достатньо розбавлених розчинів ($c < 0,001$ моль/л) для обчислень можна використати відношення аналітичних концентрацій йонів у розчині.

Розглянемо зміну окисно-відновного потенціалу напівреакції відновлення пероксомоносульфат-йону SO_5^{2-} до сульфат-йону SO_4^{2-} в лужному середовищі зі зміною рН середовища



Рівняння Нернста для цієї системи набуває вигляду

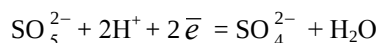
$$\varphi = \varphi^\circ + \frac{0,0592}{n} \lg \frac{[\text{SO}_5^{2-}]}{[\text{SO}_4^{2-}] \cdot [\text{OH}^-]^2}.$$

Приймемо, що $c(\text{SO}_5^{2-}) = c(\text{SO}_4^{2-}) = 1$ моль/л. Для обчислення окисно-відновного потенціалу будь-якої реакції за участю протонів або гідроксид-йонів рівнянню Нернста можна надати такого вигляду:

$$\varphi = \varphi_{pH=0}^\circ - \frac{h}{n} \cdot 0,0592 pH + \frac{0,0592}{n} \lg \frac{c_{\text{ок}}}{c_{\text{ред}}},$$

де h – кількість протонів у напівреакції відновлення, записаній для кислотного середовища (рН=0).

З іншого боку, напівреакція відновлення для кислотного середовища набула вигляду



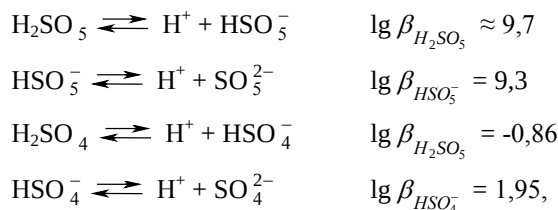
(для цього достатньо умовно додати 2H^+ до обох частин рівняння напівреакції для лужного середовища та врахувати реакцію нейтралізації). Видно, що $h = n = 2$. Тепер скориставшись значенням стандартного потенціалу для лужного середовища (рН = 14), знайдемо $\varphi_{pH=0}^\circ$

$$\varphi_{pH=0}^\circ = \varphi_{pH=14}^\circ + \frac{h}{n} \cdot 0,0592 pH = 1,22 + 0,0592 \cdot 14 = 2,05 \text{ В.}$$

Отже, з одержаних даних видно, що пероксомоносульфат-йон у кислому середовищі досить сильний окисник. Загалом можна зробити висновок, що підвищення кислотності середовища посилює окисдаційні властивості пероксомоносульфату.

Залежність окисно-відновного потенціалу від рН середовища системи пероксомоносульфат/сульфат

Окиснена HSO_5^- та відновлена HSO_4^- форми є слабкою та сильною кислотами відповідно, тому поряд з реакціями окиснення-відновлення відбуваються реакції депротонування



де $\beta_{\text{H}_2\text{SO}_5}$ та $\beta_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ – загальні константи утворення (стійкості) протонуваних частинок окисненої H_2SO_5 та відновленої H_2SO_4 форм системи.

Узагальнене електрохімічне рівняння взаємодії для системи пероксомоносульфат/сульфат набуло вигляду (тут заряди частинок та в надалі опущені, крім деяких принципових випадків)

$$\sum_{i=0}^2 \alpha_{\text{H}_2\text{SO}_5} \cdot \text{H}_2\text{SO}_5 + (2 + \sum_{i=1}^2 i \cdot \alpha_{\text{H}_2\text{SO}_4} - \sum_{i=1}^2 i \cdot \alpha_{\text{H}_2\text{SO}_5}) \cdot \text{H}^+ + 2e = \sum_{i=0}^2 \alpha_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}.$$

Необхідність введення в це рівняння молекул води пояснюється тим, що окиснена та відновлена форми містять різну кількість атомів кисню. Це рівняння становить лінійну комбінацію більш простіших хімічних та електрохімічних рівнянь, причому функції $\alpha_{\text{H}_2\text{SO}_5}$ та $\alpha_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ виражають не лише парціальні мольні частки хімічних рівнянь депротонізації та утворення цих частинок в узагальненому електрохімічному рівнянні взаємодій.

$$\begin{aligned}\alpha_{\text{H}_2\text{SO}_5} &= \frac{[\text{H}_2\text{SO}_5]}{\sum_{i=0}^p [\text{H}_2\text{SO}_5]} = \frac{\beta_{\text{H}_2\text{SO}_5} \cdot [\text{H}^+]^i}{1 + \sum_{i=1}^p \beta_{\text{H}_2\text{SO}_5} \cdot [\text{H}^+]^i}, \\ \alpha_{\text{H}_2\text{SO}_4} &= \frac{[\text{H}_2\text{SO}_4]}{\sum_{i=0}^p [\text{H}_2\text{SO}_4]} = \frac{\beta_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot [\text{H}^+]^i}{1 + \sum_{i=1}^p \beta_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot [\text{H}^+]^i},\end{aligned}$$

Залежність окисно-відновного потенціалу від рН для цієї системи стосовно стандартного водневого електрода можна бути виразити рівнянням:

$$E = E^{\circ}_{\text{SO}_5^{2-}/\text{SO}_4^{2-}} - \frac{RT}{2F} \cdot \ln \frac{1 + \sum_{i=1}^p \beta_{\text{H}_2\text{SO}_5} \cdot [\text{H}^+]^i}{1 + \sum_{i=1}^q \beta_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot [\text{H}^+]^i} + \frac{RT}{2F} \cdot \ln \frac{c(\text{H}_2\text{SO}_5)}{c(\text{H}_2\text{SO}_4)}$$

або

$$E = E^{\circ}_{\text{SO}_5^{2-}/\text{SO}_4^{2-}} - \frac{RT}{2F} \cdot \ln \frac{\prod_{i=1}^2 \beta_{\text{H}_i\text{SO}_5}}{1 + \sum_{i=1}^2 \beta_{\text{H}_i\text{SO}_4} \cdot [\text{H}^+]^i} + \frac{RT}{2F} \cdot \ln \frac{\prod_{i=0}^2 \alpha_{\text{H}_i\text{SO}_5}}{\prod_{i=0}^2 \alpha_{\text{H}_i\text{SO}_4}} +$$

$$\frac{RT}{2F} \ln [\text{H}^+]^{2+\bar{q}-\bar{p}} + \frac{RT}{2F} \cdot \ln \frac{c(\text{H}_2\text{SO}_5)}{c(\text{H}_2\text{SO}_4)}.$$

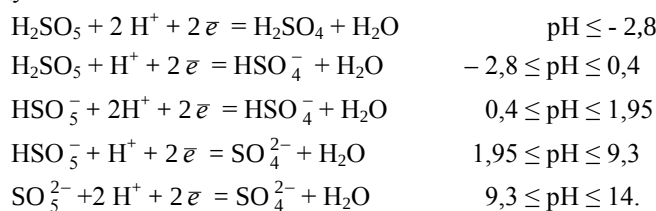
$$\text{Тут } \bar{p} = \sum_{i=1}^p i \cdot \alpha_{\text{H}_i\text{SO}_5} = \frac{\beta_{\text{HSO}_5^-} + 2\beta_{\text{H}_2\text{SO}_5} \cdot [\text{H}^+]^2}{1 + \beta_{\text{HSO}_5^-} \cdot [\text{H}^+] + \beta_{\text{H}_2\text{SO}_5} \cdot [\text{H}^+]^2},$$

$$\bar{q} = \sum_{i=1}^p i \cdot \alpha_{\text{H}_i\text{SO}_4} = \frac{\beta_{\text{HSO}_4^-} + 2\beta_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot [\text{H}^+]^2}{1 + \beta_{\text{HSO}_4^-} \cdot [\text{H}^+] + \beta_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot [\text{H}^+]^2}.$$

Це рівняння аналогічне до того, яке ми вивели у праці [4–6]. Для наближеного обчислення залежності $E = f(\text{pH})$ треба спочатку визначити ділянки домінування частинок у розчині залежно від pH. pH визначають константи депротонування (дисоціації) частинок окисненої та відновленої форм. Далі неперервні функції $\alpha_{\text{H}_i\text{SO}_5}$, $\alpha_{\text{H}_i\text{SO}_4}$, $\bar{p}$ і $\bar{q}$ заміняють на відріzkово-лінійні функції. Для системи пероксомоносульфат/сульфат отримаємо

H_2SO_5	$-2,8 \leq \text{pH} \leq 0,4$	$\alpha_{\text{H}_2\text{SO}_5} = 1$;	$\alpha_{\text{HSO}_5^-} = \alpha_{\text{SO}_5^{2-}} = 0$;	$\bar{p} = 2$;
HSO_5^-	$0,4 \leq \text{pH} \leq 9,3$	$\alpha_{\text{HSO}_5^-} = 1$;	$\alpha_{\text{H}_2\text{SO}_5} = \alpha_{\text{SO}_5^{2-}} = 0$;	$\bar{p} = 1$;
SO_5^{2-}	$9,3 \leq \text{pH} \leq 14$	$\alpha_{\text{SO}_5^{2-}} = 1$;	$\alpha_{\text{H}_2\text{SO}_5} = \alpha_{\text{HSO}_5^-} = 0$;	$\bar{p} = 0$;
HSO_4^-	$-2,8 \leq \text{pH} \leq 1,95$	$\alpha_{\text{HSO}_4^-} = 1$;	$\alpha_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0$; $\alpha_{\text{SO}_4^{2-}} = 0$;	$\bar{q} = 1$;
SO_4^{2-}	$1,95 \leq \text{pH} \leq 14$	$\alpha_{\text{SO}_4^{2-}} = 1$;	$\alpha_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0$; $\alpha_{\text{HSO}_4^-} = 0$;	$\bar{q} = 0$.

На підставі цих даних система електрохімічних рівнянь взаємодій частинок окисненої та відновленої форм, ділянки домінування яких перекриваються набуває вигляду



Згідно з наведеним рівнянням залежності E від pH з врахуванням значень функцій утворення Б'єрруму $\bar{p}$ та $\bar{q}$, а також молярних часток $\alpha_{\text{H}_i\text{SO}_5}$ та $\alpha_{\text{H}_i\text{SO}_4}$ цим рівнянням відповідають такі лінійні функції $E = f(\text{pH})$

$$\begin{aligned}
E &= E^{\circ}_{\text{SO}_5^{2-}, 2\text{H}^+ / \text{SO}_4^{2-}, \text{H}_2\text{O}} - \frac{RT}{2F} \cdot \ln \frac{\beta_{\text{H}_2\text{SO}_5}}{\beta_{\text{H}_2\text{SO}_4}} + \frac{RT}{2F} \ln [\text{H}^+]^2 + \frac{RT}{2F} \cdot \ln \frac{c(\text{H}_2\text{SO}_5)}{c(\text{H}_2\text{SO}_4)} & \text{pH} \leq -2,8 \\
E &= E^{\circ}_{\text{SO}_5^{2-}, 2\text{H}^+ / \text{SO}_4^{2-}, \text{H}_2\text{O}} - \frac{RT}{2F} \cdot \ln \frac{\beta_{\text{H}_2\text{SO}_5}}{\beta_{\text{HSO}_4^-}} + \frac{RT}{2F} \ln [\text{H}^+] + \frac{RT}{2F} \cdot \ln \frac{c(\text{H}_2\text{SO}_5)}{c(\text{H}_2\text{SO}_4)} & -2,8 \leq \text{pH} \leq 0,4 \\
E &= E^{\circ}_{\text{SO}_5^{2-}, 2\text{H}^+ / \text{SO}_4^{2-}, \text{H}_2\text{O}} - \frac{RT}{2F} \cdot \ln \frac{\beta_{\text{HSO}_5^-}}{\beta_{\text{HSO}_4^-}} + \frac{RT}{2F} \ln [\text{H}^+]^2 + \frac{RT}{2F} \cdot \ln \frac{c(\text{H}_2\text{SO}_5)}{c(\text{H}_2\text{SO}_4)} & 0,4 \leq \text{pH} \leq 1,95 \\
E &= E^{\circ}_{\text{SO}_5^{2-}, 2\text{H}^+ / \text{SO}_4^{2-}, \text{H}_2\text{O}} - \frac{RT}{2F} \cdot \ln \beta_{\text{HSO}_5^-} + \frac{RT}{2F} \ln [\text{H}^+] + \frac{RT}{2F} \cdot \ln \frac{c(\text{H}_2\text{SO}_5)}{c(\text{H}_2\text{SO}_4)} & 1,95 \leq \text{pH} \leq 9,3 \\
E &= E^{\circ}_{\text{SO}_5^{2-}, 2\text{H}^+ / \text{SO}_4^{2-}, \text{H}_2\text{O}} + \frac{RT}{2F} \ln [\text{H}^+]^2 + \frac{RT}{2F} \cdot \ln \frac{c(\text{H}_2\text{SO}_5)}{c(\text{H}_2\text{SO}_4)} & 9,3 \leq \text{pH} \leq 14.
\end{aligned}$$

Результати обчислення E залежно від pH за цими формулами зображені на рисунку ($c_{\text{H}_2\text{SO}_5} = c_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 1$ моль/л). Виконали обчислення складових рівняння окисно-відновного потенціалу: перші два члена у рівнянні виражають залежність ефективного (формального) стандартного потенціалу від pH . Обчислення виявили також, що третім доданком можна знехтувати. Зауважимо, що отримані результати добре пояснюють характер експериментально одержаної залежності формального окисно-відновного потенціалу досліджуваної системи в інтервалі pH 1,8–11,5 у праці [9].

Отже, узагальнене електрохімічне рівняння взаємодії дає змогу врахувати у явному вигляді вклад усіх частинок у процес рівноваги.

Зі зміною pH розчину змінюється природа хімічних частинок, а відтак змінюється і вигляд узагальненого електрохімічного рівняння взаємодії, що і призводить до залежності E від pH , як це показано на рисунку.

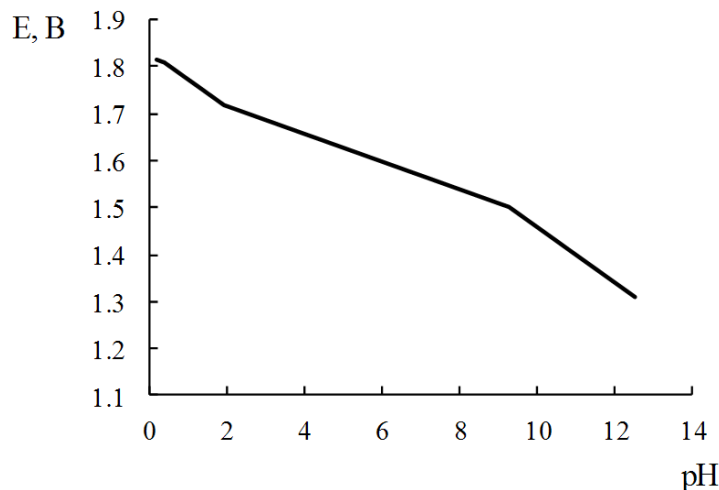


Рис. Залежність окисно-відновного потенціалу від pH середовища системи пероксомоносульфат/сульфат.

Висновок

Виведене узагальнене електрохімічне рівняння взаємодії протонуваних частинок окисненої та відновленої форм системи пероксомоносульфат/сульфат та виконано теоретичну інтерпретацію залежності окисно-відновного потенціалу системи від рН середовища.

З'ясовано, що залежність E від рН зумовлена головно двома причинами: по-перше, зі зміною рН змінюється кислотно-основна форма (природа) реагуючих частинок внаслідок перебігу реакцій протонування, по-друге: змінюється активність у розчині самих іонів гідрогену, які беруть безпосередню участь в окисно-відновній реакції.

ЛІТЕРАТУРА

1. Дорохова Е.Н., Прохорова Г.В. Задачи и вопросы по аналитической химии. М.: Мир, – 2001. – 267 с.
2. Оксредметрия / Под ред. Б.П. Никольского, В.В. Пальчевского. Л.: Химия, – 1975. – 304 с.
3. Spiro M. The standard potential of the peroxosulphate/sulphate couple // *Electrochem. Acta.* – 1979. – Vol. 24. – P. 313–314.
4. Elias H., Göts U., Wannowins K.J. Kinetic and mechanism of the oxidation of sulfur(IV) by peroxomonosulfuric acid anion // *Atmosph. Environ.* – 1994. – V. 28, № 3. – P. 439–448.
5. Surhone L.M., Timpelton M.T., Marseken S.F. Peroxymonosulfuric acid – ООО “Книга по требованию”, – 2010. – 96 р.
6. Блажеєвський Н.Е., Зинчук В.К. Окислительно-восстановительный потенциал растворов пероксикарбоновых кислот // *Журн. физ. химии.* – 1990. – Т. 64, №2. – С. 499–501.
7. Блажеєвський М. Окисно-відновний потенціал аліфатичних пероксикарбонових кислот // *Вісн. Львів. у-ту. Серія. хім.* – 2002. – Вип. 42, Ч. 2. – С. 122–125.
8. Блажеєвський М. Рівняння окисно-відновного потенціалу пероксикарбонових кислот у загальному вигляді // *Вісн. Львів. у-ту. Серія. хім.* – 2002. – Вип. 42, Ч. 2. – С. 118–121.
9. Федішин О., Параняк Т., Тимошук О., Тимошук С. Формальні редокс потенціали кислоти Каро у водних розчинах // *Вісн. Львів. у-ту. Серія. хім.* – 2011. – Вип. 52. – С. 211–216.

SUMMARY

Mykola BLAZHEEVSKIY, Oksana KORETNIK

OXIDATION-REDUCTION POTENTIAL OF PEROXOMONOSULPHATE/SULPHATE SYSTEM AND ITS DEPENDENCE ON pH MEDIUM

National University of Pharmacy,
Bluher Str., 4, 61168 Kharkiv, Ukraine,
e-mail: blazejowski@ukr.net

The electrochemical generalized equation of the protonic particles interaction of the oxidized and reduced forms of peroxomonosulphate/sulphate system was derived and the theoretical interpretation of the oxidation-reduction potential dependence on pH medium was given. It is shown that at the change in pH value the nature

of chemical particles changes, consequently, the form of the electrochemical generalized equation transforms that brings to the dependence of the oxidation-reduction potential on medium pH. The numerical calculation of the dependence of E on pH was performed.

Keywords: peroxomonosulphate, oxidation-reduction potential, dependence on pH medium.

РЕЗЮМЕ

Николай БЛАЖЕВСКИЙ, Оксана КОРЕТНИК

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ СИСТЕМЫ ПЕРОКСОМОНОСУЛЬФАТ/СУЛЬФАТ И ЕГО ЗАВИСИМОСТЬ ОТ pH СРЕДЫ

*Національний фармацевтичний університет,
ул. Блюхера, 4, 61168 Харків, Україна
e-mail: blazejowski@ukr.net*

Выведено обобщенное электрохимическое уравнение взаимодействия протонированных частиц окисленной и восстановленной форм системы пероксомоносульфат/сульфат и дана теоретическая интерпретация зависимости окислительно-восстановительного потенциала от pH среды. Показано, что при изменении pH изменяется природа химических частиц, а следовательно изменяется и вид обобщенного электрохимического уравнения взаимодействия, что ведет к зависимости окислительно-восстановительного потенциала от pH среды. Проведен численный расчет зависимости E от pH.

Ключевые слова: пероксомоносульфат, окислительно-восстановительный потенциал, зависимость от pH

Надійшла 05.09.2012.
Після доопрацювання 29.11.2012.
Прийнята до друку 20.02.2013.

УДК 544. 463:544.526.5

*Михайло ЯЦИШИН¹, Іванна ДЕМЧИНА¹, Олександр РЕШЕТНЯК¹,
Наталя ПАНДЯК²*

ВПЛИВ СТАНУ ПОВЕРХНІ ЕЛЕКТРОДА З АМОРФНОГО СПЛАВУ $Al_{87}Ni_8Y_5$ НА МІКРОСТРУКТУРУ ТА МОРФОЛОГІЮ ОСАДЖЕНИХ ПОЛІАНІЛІНОВИХ ПЛІВОК

¹Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія 6, 79005 Львів, Україна
e-mail: m_yatsyshyn@franko.lviv.ua

²Національний лісотехнічний університет України,
вул. Генерала Чупринки, 105, 79057 Львів, Україна

Досліджено вплив стану поверхні електрода з аморфного сплаву складу $Al_{87}Ni_8Y_5$ на мікроструктуру та морфологію електрохімічно осаджених плівок поліаніліну на початкових стадіях заповнення поверхні. Окиснення аніліну проводили потенціодинамічним методом на двосторонньому електроді з аморфного сплаву $Al_{87}Ni_8Y_5$. З'ясовано, що наявність оксидної плівки на поверхнях впливає на мікроструктуру та морфологію електрода плівок поліаніліну. Потенціодинамічно осаджені на контактному та зовнішньому боках електрода з аморфного сплаву $Al_{87}Ni_8Y_5$ плівки поліаніліну є мікроструктурованими з розвинутою морфологією поверхні. Виявлено, що осадження полімеру інтенсивніше відбувається на локалізованих ділянках контактного боку електрода за однакових умов його поляризації. На зовнішньому боці електрода утворення плівок поліаніліну відбувається з поверхневою делокалізацією на більших за розмірами ділянках поверхні електрода. На підставі дослідження мікроструктури та морфології поліанілінових плівок запропоновано моделі їхнього росту на металоксидній поверхні електрода з аморфного металевго сплаву складу $Al_{87}Ni_8Y_5$.

Ключові слова: плівка, анілін, поліанілін, електрохімічне окиснення, сплав $Al_{87}Ni_8Y_5$, мікроструктура, морфологія, модель росту плівки.

Електропровідні полімери (ЕПП) – серед яких поліацетилен, поліпарафенілен, поліанілін, поліпірол, політіофен та інші – новий клас органічних полімерів. Це так звані органічні метали, які мають унікальні з огляду на загальні властивості вже давно відомих і широко використовуваних полімерів, знаходять все активніше застосування в різних галузях [1–4].

Серед значної кількості методів синтезу ЕПП чільне місце займають електрохімічні методи [5, 6]. Різноманітність і простота електрохімічних синтезів ЕПП шляхом окиснення відповідних мономерів на поверхні різних електродів, висока стабіль-

ність і адгезивність отриманих плівок в різних умовах, можливість зміни фізико-хімічних властивостей шляхом легування/делегування роблять системи металевий електрод/ЕПП незамінними у багатьох застосуваннях [6].

Електрохімічне осадження електропровідних полімерів і поліаніліну (ПАН), зокрема, проводять на поверхнях електродів з благородних та активних металів, двох і багатокомпонентних сплавах, у тім числі на основі Алюмінію окисненням аніліну (Ан) із водних розчинів мінеральних та органічних кислот за різних значень рН. Відмінність у електрохімічному окисненні Ан на активних металах (Al, Fe, Pb тощо) від аналогічних процесів на благородних зумовлена наявністю оксидних плівок [6]. У випадку алюмінієвого електрода різні методи підготовки поверхні не дають ефективних результатів в отриманні плівок поліаніліну рівномірної товщини [7–9]. Незважаючи, на це, поверхню алюмінію розглядають як субстрат, який підходить для отримання плівок та шарів ЕПП для різних цілей [10–12]. Наявність оксидних плівок на поверхні алюмінієвмісних електродів змінює кінетику реакції та механізми зародження полімерного ланцюга і електронного перенесення під час електрополімеризації [13], а також структуру, морфологію та властивості одержаних покриттів ЕПП [6].

Сукупність різних чинників, як от алюміній чи алюмінієвмісний сплав як електрод, оксидна плівка на ньому, потенціодинамічний метод окиснення аніліну, середовище, швидкість і межі розгортки потенціалу, дають змогу отримувати плівки та шари поліаніліну з сильно розвинутою поверхневою структурою та морфологією, що є визначальним чинником величини відгуку таких плівок при детектуванні парів різних речовин, а також і органічні розчинники [14, 6].

У різних працях подають результати досліджень морфології та структури плівок поліаніліну, але практично ніде не охарактеризовані поверхні електродів, тобто не подано класу чистоти обробки поверхні, а відповідальним за морфологію та структуру полімерних шарів, в основному, є спосіб електрохімічного окиснення аніліну. Для осадження плівок ЕПП на алюміній і сплави на його основі електроди зазвичай механічно зачищали – полірували різними марками шліфувального паперу. Цікавим є питання про початкові стадії електрохімічного осадження плівок ЕПП і поліаніліну зокрема на спеціально непідготовлених алюмінієвих та алюмінієвмісних металевих поверхнях

Мета нашої праці – дослідити вплив стану поверхні електрода з аморфного металевого сплаву складу $Al_{87}Ni_8Y_5$ на структуру та морфологію плівок поліаніліну на початкових стадіях потенціодинамічного осадження.

Осадження плівок ПАН проводили потенціодинамічним методом окиснення аніліну на установці для електрохімічних вимірювань ЕСВ-1 за триелектродною схемою з хлорсрібним електродом порівняння. Протиелектродом була платинова пластинка розміром 1×1 см. Розчинником слугувала вода – бідистилат. Анілін (99,5%) використовували фірми “Aldrich” після вакуумної перегонки. Електролітом слугував 0,5 М водний розчин сульфатної кислоти приготований із фіксаналів. Фтористоводневу кислоту використовували марки “хч”.

Як робочі електроди використовували зразки аморфного металевого сплаву (АМС) на основі Алюмінію складу $Al_{87}Ni_8Y_5$ ($AlNiY$) у вигляді пластинок розміром $2,0 \times 0,2$ см із активною поверхнею $2(0,5 \times 0,2)$ см². Стрічкоподібні АМС мають два боки – контактний (який прилягає до охолоджуючого барабана) і зовнішній (який контактує з атмосферою гелію) в процесі одержання. Електроди виготовляли

зі стрічки АМС. Зовнішній бік (ЗБ) якої – блискучий, контактний – матовий. Зовнішній бік електрода з $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$ є достатньо гладкий, а контактний (КБ) шершавий з рельєфом, що відтворює поверхню барабана [15, 16]. Методика електрохімічного осадження плівок ПАН на поверхні AlNiY -електрода детально описана в [16, 17].

Описано вплив поверхні робочого електрода з $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$ на структуру та морфологію плівок ПАН, які отримали потенціодинамічним окисненням АН на електроді з $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$ в 0,1 та 0,5 М його водних розчинах у 0,5 М H_2SO_4 на обох боках електрода одночасно з різними швидкостями розгортки потенціалу (50 та 100 мВ/с) у межах -200 – 1600 мВ при 20–25 циклах сканування потенціалу, тобто на початкових стадіях заповнення поверхні електрода полімерним шаром. Електрод спеціально не готували для дослідження, тобто його використовували з наявною оксидною плівкою сформованою під час синтезу сплаву. Циклічні вольтамперограми цих процесів подано в [17]. Для дослідження морфології одержаних поліанілінових шарів на AlYNi -електроді використовували металографічний мікроскоп “Epiquant”.

В [15, 17, 6] дослідили відмінність процесу електрохімічного окиснення аніліну на AlYNi та полікристалічному Al електродах, зумовлену більш інертною оксидною плівкою на AlYNi -електроді. Характеристика поверхонь робочого AlYNi -електрода подана в [16].

Як видно з мікрофотографій поверхонь контактного та зовнішнього боків AlYNi -електрода (рис. 1), вони містять плівку ПАН блідо-зеленого кольору неоднакової товщини. На КБ плівка дещо товстіша – темніший колір. Серед полімерного покриття простежуються різні за розміром ділянки металу (білий колір).

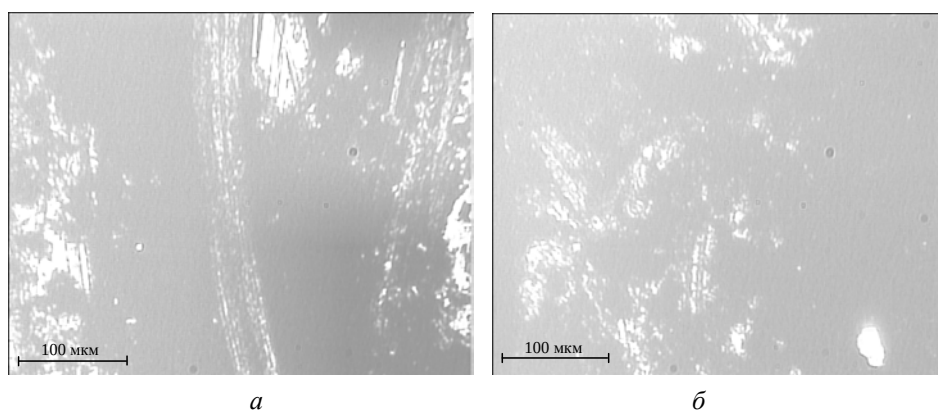


Рис. 1. Мікрофотографії поверхонь AlYNi -електрода з плівкою ПАН, осадженою з 0,1 М розчину АН в 0,5 М H_2SO_4 зі швидкістю розгортки потенціалу 50 мВ/с: а) контактний бік; б) зовнішній бік.

Неоднорідність ПАН покриття поверхонь електрода та характер плівки засвідчують різну товщину оксидної плівки контактного та зовнішнього боків, розчинення якої в процесі анодного розгортання потенціалу в умовах проведення експерименту призводить до утворення різних за розміром пітингів в оксидній плівці, в яких відбувається нуклеація полімерних ланцюгів, що особливо помітно за вищих концентрацій аніліну в реакційному середовищі (рис. 2).

На рис. 2 зображені мікрофотографії поверхні AlYNi-електрода з плівкою ПАН, осадженою з 0,5 М розчину Ан в 0,5 М H_2SO_4 при швидкості розгортки потенціалу 100 мВ/с. Як видно з мікрофотографії поверхні КБ AlYNi-електрода (рис. 2, а), містить плівку ПАН зеленого кольору неоднорідної товщини мікрогранульного характеру з розміром частинок уточнених за допомогою растрового електронного мікроскопа мікроаналізатора РЕММА-102-02, які становлять 1–2 мкм [17].

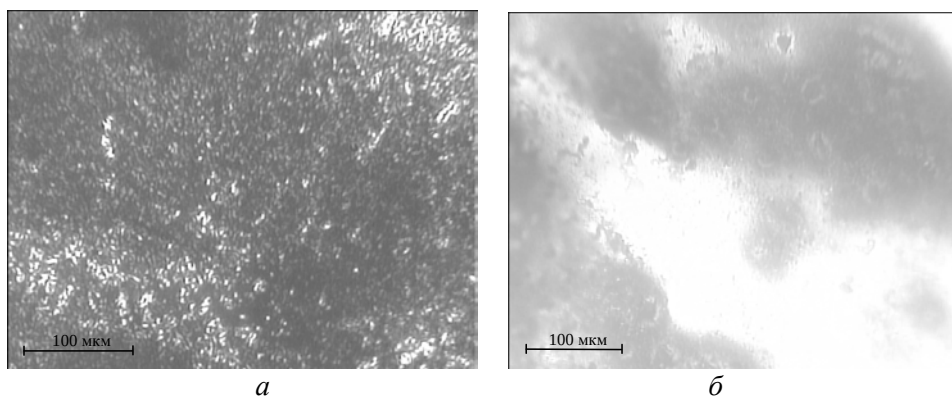


Рис. 2. Мікрофотографії поверхонь AlYNi-електрода з плівкою ПАН, осадженою з 0,5 М розчину Ан в 0,5 М H_2SO_4 зі швидкістю розгортки потенціалу 50 мВ/с: а) контактний бік; б) зовнішній бік.

Серед полімерного покриття простежуються білі ділянки металу. Підвищення концентрації Ан призводить до збільшення товщини полімерного шару на поверхнях електрода та формування мікроструктур поліаніліну у вигляді гранул на КБ електрода. На ЗБ електрода наявні локалізовані розміром 5–25 мкм утворення ПАН (рис. 2, б) на фоні делокалізованих ділянок (синьо-фіолетовий колір), які займають достатньо великі ділянки металу 100 мкм і більше. Неоднорідність покриття поверхні електрода та характер плівки підтверджує, що нуклеація полімерних ланцюгів відбувається в пітингах оксидної плівки [17], які передусім утворюються на нерівностях поверхні, утворених в процесі формування плівки АМС. Із рис. 2, б видно, що на ЗБ електрода плівка полімеру фіолетово-синього забарвлення, значно тонша як на КБ електрода (рис. 2, а) і теж простежуються непокриті полімером ділянки поверхні електрода.

З метою зменшення впливів оксидної плівки на процес окиснення Ан робочий електрод витримували 1 хв у 0,1 М HF. Активування поверхні AlYNi-електрода призводить до зростання однорідності поліанілінової плівки на поверхні електрода (рис. 3). Із мікрофотографій поверхні контактного боку AlYNi-електрода видно, що полімерна плівка на початкових стадіях осадження є більш однорідною, про що засвідчує світло-зелений колір полімерного покриття, практично рівномірно поширеного по всій поверхні електрода. Площа непокритих ПАН ділянок металу КБ електрода є значно меншою ніж у випадку неактивованого електрода (див. рис. 2, а).

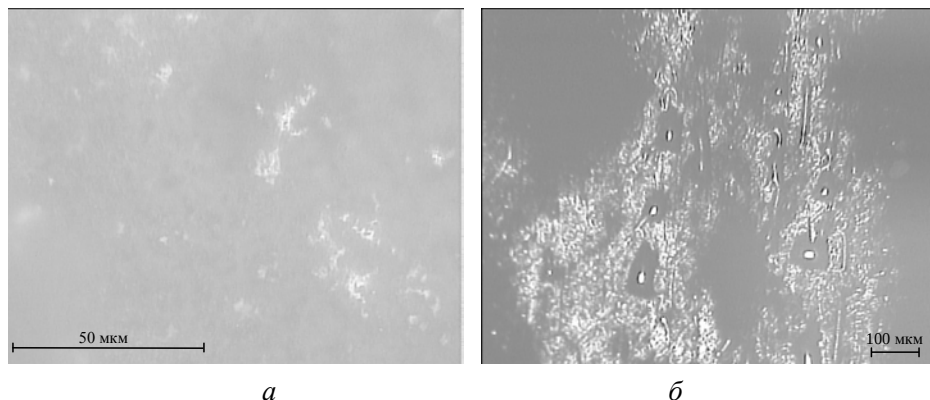


Рис. 3. Мікрофотографії поверхні контактної боку AlYNi -електрода з плівкою, осадженою з 0,5 М розчину An в 0,5 М H_2SO_4 зі швидкістю розгортки потенціалу 50 мВ/с: *а*, *б* – різне збільшення.

За умови хімічного активування поверхонь робочого електрода, утворена полімерна плівка більш однорідна, що підтверджує різну товщину оксидної плівки на поверхні металевго електрода. На ділянках, товщина оксидної плівки на яких була тонкою, а також наявні дефекти поверхні у вигляді різних впадин і виступів [16] плівка PAN утворюється товстішою.

На рис. 4 зображено мікрофотографії поверхні AlYNi -електрода, попередньо витриманого в 0,1 М розчині HF , із плівкою PAN осадженою з 0,1 М розчину An в 0,5 М H_2SO_4 при швидкості розгортки потенціалу 50 мВ/с і при звужених межах сканування потенціалу -200–1200 мВ (перших 10 циклів) і -200–800 мВ (наступних 8 циклів). Після завершення електроосадження поліаніліну на КБ електрода простежується суцільна плівка полімеру, а на зовнішньому локалізовані острівці PAN .

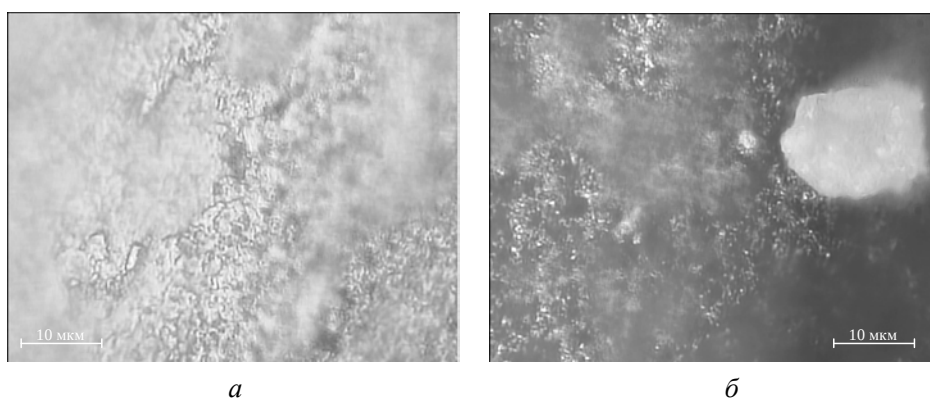


Рис. 4. Мікрофотографії поверхні AlYNi -електрода із плівкою PAN , осадженою з 0,1 М розчину An в 0,5 М H_2SO_4 зі швидкістю розгортки потенціалу 50 мВ/с: *а*) зовнішній бік; *б*) контактний бік.

Як видно з рис. 4, *а, б*, на зовнішньому та контактному боці електрода наявні точкові утворення ПАН, на яких більш активно, ніж у пітингах нарощується поліанілінова плівка.

На ЗБ електрода наявні рівномірно розподілені по поверхні агрегати ПАН, а на КБ утворення ПАН більш інтенсивні (темніший колір). Хоча в обох випадках плівка ПАН нерівномірна за товщиною – трапляються виступаючі агрегати – розміте зображення на рис. 4. У випадку КБ електрода простежуються гранульні утворення ПАН, а наявні островці непокритої поліаніліном поверхні електрода значно менші як у випадку ЗБ цього ж електрода (див. рис. 4, *б*).

Колір плівки полімеру буде залежати від її товщини, морфології та структури поверхні, а також потенціалу за якого припинили розгортку потенціалу. Певному значенню потенціалу, як відомо, відповідає певний стан поліаніліну (ступінь окиснення) [3].

Зменшення концентрації Ан у вихідному розчині призводить до утворення більш однорідної (гладкішої) плівки ПАН на AlNiY-електроді (рис. 4), що зумовлено дифузійним контролем росту плівки ПАН і призводить до зростання її щільності і, відповідно, відмінності у морфології. Механізм росту плівок ПАН на початкових стадіях заповнення поверхні описаний в [16, 18].

За результатами дослідження можна запропонувати таку модель схеми росту плівок ПАН на контактному боці AlNiY-електрода (рис. 5).

Із результатів досліджень випливає, що різниця в поверхневих морфологіях плівок ПАН, сформованих за допомогою потенціодинамічного методу окиснення аніліну на двох боках AlNiY-електрода, зумовлена аморфною природою електрода, структурою та товщиною поверхневого оксидного шару на поверхні електрода, а також станом поверхні – рівнем її гладкості (шершавості). З характеру плівок сформованих за різних концентрацій Ан можна стверджувати, що на початкових стадіях формування плівки полімеру відбувається переважаючий двовимірний (2-D) ріст плівки на ЗБ електрода (рис. 5, *а, б*). При тривалому розгортанні потенціалу відбувається тривимірний (3-D) ріст полімерного шару, основою для якого слугують 2-D плівки [16]. Плівка поліаніліну може перекривати деякі невеликі ділянки оксидної плівки, залишаючи їх під шаром полімерної плівки.

Агрегативний мікрогранульний характер утворень ПАН свідчить про нуклеацію полімерних молекул у делокалізованих чи локалізованих пітингах на різного розміру окремих ділянках поверхневого оксидного шару робочого електрода і залежатиме від концентрації мономера в реакційному розчині, з якого відбувається осадження полімеру. Утворений в пітингу полімерний агрегат слугує платформою – електродом для окиснення наступних молекул аніліну, що призводить до утворення гроноподібних мікрогранульних агрегатів поліаніліну на початкових стадіях окиснення аніліну (рис. 5, *в – д*). Також відбувається подальше розчинення оксидної плівки на поверхні електрода, зароджуються нові центри нуклеації полімерних ланцюгів. Враховуючи те що площа поліанілінових мікрогранульних агрегатів збільшується значно швидше, бо вона більш розвинута, частка молекул аніліну, що окиснюються на полімерних утвореннях, буде переважати частку молекул Ан, що окиснюються в новоутворених пітингах. Такий конкурентний процес призводить до утворення розвинутої поверхневої морфології поліанілінового шару на контактному боці AlNiY-електрода.

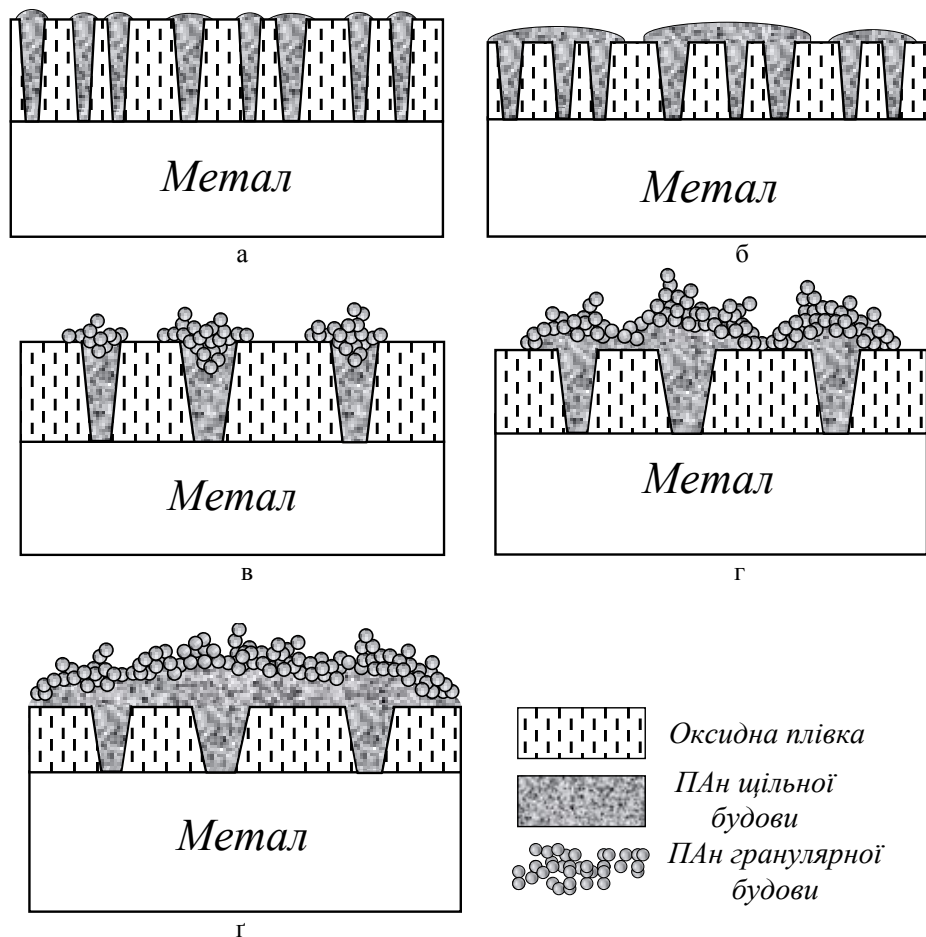


Рис. 5. Модель росту полімерної плівки на ділянках різної площі поверхні $AlNiY$ -електрода: а, б – зовнішнього боку; в, г, д – контактного боку.

На гладкій поверхні ЗБ робочого електрода оксидна плівка більш рівномірна. Утворення пітингів на ній буде більш делокалізованим по всій поверхні електрода. Якщо в них окиснюватиметься анілін, то його утворення будуть більш рівномірними – і утворена плівка ПАн буде гладкою.

Відмінність у якості поверхонь $AlNiY$ -електрода, а саме складної поверхневої морфології контактного боку електрода, зумовленої шершавістю, є основною причиною локалізованого росту поліанілінових шарів на цих поверхневих неоднорідностях на початкових стадіях заповнення поверхні електрода. Висока чистота (гладкість) поверхні зовнішнього боку електрода призводить до утворення більш однорідних і делокалізованих шарів поліаніліну за аналогічних умов проведення електрохімічного окиснення аніліну.

Збільшення тривалості часу сканування потенціалу – осадження полімеру призводить до зростання однорідності морфології (вирівнювання товщини) плівок поліаніліну на поверхнях AlNiY-електрода.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Heeger A.J.* Semiconducting and metallic polymers: the fourth generation of polymeric materials (Nobel Lecture) // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2001. – Vol. 40. – P. 2591–2611.
2. *Li W.G., Jia Q.X., Wang H.L.* Synthesis and characterisation of electroactive polyamide with amine-capped aniline // *Polymer*. – 2006. – Vol. 47. – P. 23–26.
3. *Nicolas-Debarnot D., Poncin-Epaillard F.* Polyaniline as a new sensitive layer for gas sensors // *Anal. Chim. Acta.* – 2003. – Vol. 475. – P. 1–15.
4. *Xian Y.Z., Hu Y., Liu F., Xian Y., Wang H.T., Jin L.T.* Glucose biosensor based on Au nanoparticles–conductive polyaniline nanocomposite // *Biosens. Bioelectron.* – 2006. – Vol. 21. – P. 1996–2000.
5. *Яцишин М., Ковальчук Є.* Поліанілін: Хемічний синтез, механізм синтезу, структура і властивості, легування // *Праці НТШ.* – 2008. – Т. 21. – С. 87–102.
6. *Яцишин М., Демчина І., Ковальчук Є.* Електрохемічне осадження поліаніліну на металевих субстратах. Морфологія та структура плівок // *Праці НТШ. Сер. Хемія і біохемія.* – 2011. – Т. 28. – С. 28–39.
7. *Wang T., Tan Y.J.* Understanding electrodeposition of polyaniline coatings for corrosion prevention applications using the wire beam electrode method // *Corr. Sci.* – 2006. – Vol. 48. – P. 2274–2290.
8. *Huerta-Vilca D., De Moraes S.R., De Motheo A.J.* Anodic treatment of aluminum in nitric acid containing aniline, previous to deposition of polyaniline and its role on corrosion // *Synth. Met.* – 2004. – Vol. 140. – P. 23–27.
9. *Huerta-Vilca D., Moraes S.R., Motheo A.J.* Aspects of polyaniline electrodeposition on aluminium // *J. Sol. Stat. Electrochem.* – 2005. – Vol. 9. – P. 416–420.
10. *Aftekhari A.* Glycerol biosensor based on glycerol dehydrogenase incorporated into polyaniline modified aluminum electrode using hexacyanoferrate as mediator // *Sens. Actuators B.* – 2001. – Vol. 80. – P. 283–289.
11. *Aftekhari A.* Aluminum as a suitable substrate for the deposition of conducting polymers: application to polyaniline and enzyme-modified electrode // *Synth. Met.* – 2002. – Vol. 125. – P. 295–300.
12. *Kamaraj K., Sathiyarayanan S., Venkatachari G.* Electropolymerised polyaniline films on AA 7075 alloy and its corrosion protection performance // *Prog. Org. Coat.* – 2009. – Vol. 64. – P. 67–73.
13. *Biallozor S., Kupniewska A.* Conducting polymers electrodeposited on active metals // *Synth. Met.* – 2005. – Vol. 155. – P. 443–449.
14. *Посудієвський О.Ю., Походенко В.Д.* Наноструктурированные функциональные материалы на основе электропроводящих сопряженных полимеров // *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии.* – 2004. – Т. 2, №3. – С. 1017–1036.
15. *Яцишин М.Н., Демчина И.И., Пандяк Н.Л., Носенко В.К.* Особенности электрохимического осаждения полианилина на аморфном сплаве на основе алюминия // *Новости электрохимии орг. соед.* 2010. XVII Всерос. совещ. по электрохимии орг. соед. с международным участием: тез. докл. / Ред. кол. В.П. Гультий и др. – Тамбов: Изд-во ГОУ ВПО ТГТУ, 2010. – С. 128.

16. Яцишин М.М., Бойчишин Л.М., Ковальчук Є.П., Демчина І.І., Серкіз Р.Я., Демченко П.Ю. Морфологія плівок поліаніліну на поверхні аморфного металевого сплаву $Al_{87}Ni_8Y_5$ // Хімія, фізика та технологія поверхні. – 2012. – Т. 3, №1. – С. 74–81.
17. Яцишин М.Н., Бойчишин Л.М., Демчина І.І., Носенко В.К. Электрохимическое окисление анилина на поверхности аморфного металлического сплава $Al_{87}Ni_8Y_5$ // Электрохимия. – 2012. – Т. 48, №5. – С. 551–558.
18. Яцишин М.М., Демчина І.І., Ковальчук Є.П., Пандяк Н.Л. Механізм росту плівок поліаніліну на поверхні аморфного металевого сплаву $Al_{87}Ni_8Y_5$ // Тринадцята наук. конф. “Львівські хімічні читання – 2011”: зб. наук. праць. Львів, 28 травня–1 червня 2011 р. – Львів: Видавн. центр Львів. нац. ун-ту ім. Івана Франка, – 2011. – С. Ф62.

SUMMARY

Myhhaylo YATSYSHYN¹, Ivanna DEMCHYNA¹, Oleksandr RESHETNYAK¹,
Natalya PANDYAK²

THE INFLUENCE OF THE CONDITION OF THE SURFACE OF $Al_{87}Ni_8Y_5$ AMORPHOUS ALLOY
ELECTRODE ON THE MICROSTRUCTURE AND MORPHOLOGY OF THE DEPOSITED
POLYANILINE FILMS

¹Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla & Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine,
e-mail: m_yatsyshyn@franko.lviv.ua

²National Forestry Engineering University of Ukraine,
Generala Chuprynky Str. 105, 79057 Lviv, Ukraine

The influence of the condition of the electrode surface on the microstructure and morphology of the electrochemically deposited polyaniline films during the initial stage of surface filling has been studied. The aniline was oxidized on the both sides of $Al_{87}Ni_8Y_5$ amorphous metallic alloy electrode. It was determined that the oxide film on the electrode surface effect substantially on the microstructure and morphology of electro-deposited polyaniline films. It was shown that polyaniline films which were deposited under the potentiodynamic conditions both on the contact and outer sides of electrode are microstructurized and characterizes by well-developed morphology. The polymer deposition proceeds more intensively on the localized areas of contact electrode side, whereas polyaniline films on the outer electrode side forms with surface delocalization on the larger areas of electrode surface. The models of polyaniline films growth on the metal oxide surface of $Al_{87}Ni_8Y_5$ amorphous metallic alloy electrode has been proposed on the base of the results of studies of the microstructure and morphology of produced polymeric films.

Keywords: aniline, polyaniline, electrochemical oxidation, $Al_{87}Ni_8Y_5$ amorphous alloy, microstructure, morphology, model of film growth.

РЕЗЮМЕ

Михаил ЯЦИШИН¹, Ивана ДЕМЧИНА¹, Александр РЕШЕТНЯК¹,
Наталья ПАНДЯК²

ВЛИЯНИЕ СОСТОЯНИЯ ПОВЕРХНОСТИ ЭЛЕКТРОДА С АМОРФНОГО СПЛАВА
 $Al_{87}Ni_8Y_5$ НА МИКРОСТРУКТУРУ И МОРФОЛОГИЮ ОСАЖДЕННЫХ
ПОЛИАНИЛИНОВЫХ ПЛЕНОК

¹Львовский национальный университет имени Ивана Франко,
ул. Кирилла и Мефодия, 6, 79005 Львов, Украина,

e-mail: m_yatsyshyn@franko.lviv.ua

²*Национальный лисотехнический университет Украины,
ул. Генерала Чупринки, 105, 79057 Львов, Україна*

Исследовано влияние состояния поверхности электрода с аморфного сплава состава $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$ на микроструктуру и морфологию электрохимически осажденных пленок полианилина на начальных стадиях заполнения поверхности. Окисление анилина проводили потенциодинамическим методом на двухстороннем электроде с аморфного сплава $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$. Показано, что наличие оксидной пленки на поверхностях электрода влияет на микроструктуру и морфологию пленок полианилина. Потенциодинамически осажденные на контактной и внешней сторонах электрода из аморфного сплава $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$ пленки полианилина, являются микроструктурированными с развитой морфологией поверхности. Установлено, что осаждение полимера интенсивнее происходит на локализованных участках контактной стороны электрода при одинаковых условиях его поляризации. На внешней стороне электрода образования пленок полианилина происходит с поверхностной делокализацией на больших за размерами участках поверхности электрода. На основании исследования микроструктуры и морфологии полианилиновых пленок предложенные модели их роста на металлоксидных поверхностях электрода с аморфного металлического сплава состава $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$.

Ключевые слова: пленка, анилин, полианилин, электрохимическое окисление, сплав $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$, микроструктура, морфология, модель роста пленки.

Надійшла 19.06.2012.

Доопрацювана 12.12.2012.

Прийнята до друку 20.02.2013.

УДК 541. 64

Сергій ІВАНЧЕВ

ПОЛІЕТИЛЕН І ЙОГО МІСЦЕ В СУЧАСНОМУ ПОЛІМЕРНОМУ МАТЕРІАЛОЗНАВСТВІ

*Санкт-Петербурзький філіал інституту каталізу ім. Г.К. Борескова РАН,
Біржєвий проїзд, 6/2, 199034 Санкт-Петербург, Росія,
e-mail: ivanchev@sm2270.spb.edu*

Досліджено залежність молекулярної архітектури (структури) поліетиленів від технологічних особливостей проведення полімеризації етилену. Особлива увага зосереджена на надвисокомолекулярний поліетилен (НВМПЕ) та можливості поліпшення його властивостей, які відповідають вимогам до інженерних полімерних матеріалів. Розглянуто можливості удосконалення методів переробки реактивних порошків (РП) НВМПЕ у твердому стані при температурі, нижчій від температури плавлення полімеру і показано можливість його реалізації за умови поліпшення морфологічних особливостей РП під час полімеризації. Простежено можливість одержання з реактивних порошків НВМПЕ надміцних і високомодульних стрічок та волоконних матеріалів спрощеним методом переробки в твердій фазі, без розчинення.

Ключові слова: поліетилен, структура, каталіз.

За тональністю виробництва серед полімерів в останні десятиліття особливі успіхи досягнуті для поліолефінів, зокрема, поліетилену – найпростішого полімеру за структурою, доступністю сировини та технологією одержання. За даними 2010 р. у загальному тонажі виробництва пластмас порядку 280 млн тон/рік на поліетилен припадає понад 90 млн тон/рік [1, 2].

Виявлення молекулярної архітектури поліетиленів, одержаних за різними технологіями, дало змогу керувати структурними особливостями та фізико-хімічними властивостями одержуваного матеріалу [3, 4].

На рис. 1 зображено макромолекулярну будову типів поліетиленів, яку отримали застосуванням різних технологій.

Поліетилен високого тиску (ПЕВТ) (рис. 1, а), отриманий методом радикальної полімеризації етилену, містить у макромолекулі довголанцюгові і коротколанцюгові розгалуження. Поліетилен низького тиску (ПЕНТ) (рис. 1, б), який одержали каталітичною полімеризацією етилену, є нерозгалуженим полімером (при молекулярній масі $M_n > 10^6$ – це НВМПЕ). “Лінійний поліетилен” (рис. 1, в), який одержали каталітичною співполімеризацією етилену з невеликими кількостями α -олефінів. Четвертий тип структури (рис. 1, г) одержали порівняно недавно каталітичною полімеризацією чистого етилену в присутності постметалоценового каталізатора типу “версипол” (каталізатор на основі біс – імінних комплексів Pd, Ni [4]). За

цією технологією утворюються коротколанцюгові розгалуження обумовлені особливим механізмом росту ланцюга, який ускладнюється міграцією ростучого ланцюга на активному центрі каталізатора.

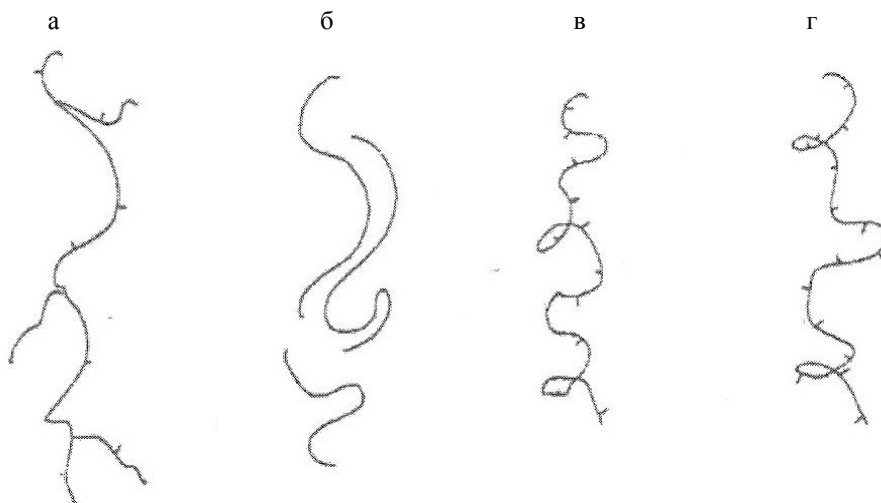


Рис. 1. Молекулярна архітектура поліетиленів, які одержали при високому тиску (а) та при низькому тиску (б, в, г) з використанням різних каталізаторів полімеризації: а – ПЕВТ, б – ПЕНТ, в – “лінійний поліетилен”, г – поліетилен одержаний у присутності “версиполу”.

Отож, на основі найпростішого мономера – етилену, користуючись різними каталітичними системами, можна одержувати полімери різного типу: лінійні, розгалужені, з короткими та довгими боковими ланцюгами, з різною молекулярною масою та молекулярно - масовим розподілом (ММР).

Це допомогло змінити наші уявлення про властивості та напрями використання поліетиленів різної молекулярної будови. Зауважимо, що, враховуючи особливості такої структури поліетиленів, можна отримувати на його основі пластики конструкційного та інженерного призначення [5–7].

У багатьох поліетиленів різної архітектури особливої уваги заслуговує надвисокомолекулярний поліетилен лінійної будови без розгалужень з молекулярною масою $MM > 10^6$. Виявилось, що НВМПЕ суттєво відрізняється від стандартного поліетилену високого тиску за реологією (рис. 2), що визначає їхні різні способи переробки.

НВМПЕ помітно виділяється серед поліетиленів та інших полімерних систем високими міцнісними та модульними характеристиками [6, 7], хімічною стійкістю, зносо- та морозостійкістю, тривкістю до розтріскування та до ударних навантажень, а також низьким коефіцієнтом тертя. До переваг НВМПЕ можна зачислити також ширший температурний діапазон експлуатації матеріалу – ($-269 - +120$ °C) та високі вібродемпферні властивості. Однак в армованих полімерних композитах їхнє використання обмежене у зв'язку з низькою енергією когезії волокон та енергією зв'язку між макроланцюгами. Крім того, суттєвою проблемою є також переробка НВМПЕ в матеріали та вироби для використання, особливо у волокна та

стрічки. Існуюча технологія переробки методом гель – формування у волокна, розроблена фірмою DSM, є занадто трудомісткою і повільною, потребує складного апаратурного оформлення [8].

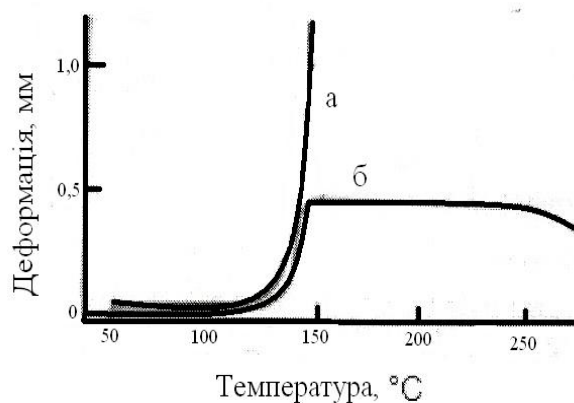


Рис. 2. Термомеханічні криві: *a* – стандартний ПВЕТ; *б* – НВМПЕ.

Цікаві результати досліджень пов'язаних з розробкою технологій одержання НВМПЕ та переробкою його у вироби спеціального призначення – надміцні волокна та канати, м'які та жорсткі балістичні захисні матеріали (бронежилети, каски), матеріали для малорозмірних літальних апаратів, ендопротезів, матеріалів для підводної техніки тощо.

Порівняльні характеристики міцності волокон із різних матеріалів подано у табл. 1.

Таблиця 1

Порівняльні показники міцності волокон

Матеріал	Розривна довжина, км	Розривне навантаження, т
НВМПЕ волокна Dyneema, DSM, Spectra, Allied Corp. $\sim\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\sim$	336	54
Арамідні волокна Kevlar (1971, DuPont), Twaron (Akzo) $\left[\text{—NH—} \langle \text{бенз. кільце} \rangle \text{—NHCO—} \langle \text{бенз. кільце} \rangle \text{—CO—} \right]_n$	193	31
Вуглецеві волокна	171	27
Поліамідні волокна	2	15
Скловолокно	76	12
Сталеві канати	37	6

Наведені у табл. 1 результати переконливо свідчать про переваги волокон із НВМПЕ над металевими та керамічними або одержаними з інших матеріалів. Це пояснюється особливостями полімерного стану за наявності наноструктур у полімерних структурах. Відомо, що фізико-механічні властивості полімерів визначаються не тільки молекулярною архітектурою або конфігурацією макромолекул. Здебільшого вони залежать від конформації макромолекул (розгорнутий або скручений стан), молекулярної упаковки макромолекул одна стосовно іншої і надмолекулярних структур, які виникають [5]. Ці фізичні особливості стану полімерної системи визначають фізико-механічні та експлуатаційні властивості полімерних систем. Варто пам'ятати, що виявлені в останні роки наноструктурні особливості систем також можуть внести свій вагомий вклад у поведінку полімерних систем.

Обсяг виробництва НВМПЕ в світі досягли понад 130 тисяч тон/рік. Найважливіше виробництво високоміцних ниток понад 15 тис. тон/рік, яке щорічно збільшується на 13–15 %. Головні виробники – Голландія фірма DSM, США фірма Allsed Signal, Японія фірма Mitsui.

Зауважимо, що нові економніші рішення переробки ЗВМПЕ можуть суттєво змінити наведені цифри.

Пошуки нових підходів до переробки реактивних порошків НВМПЕ проводили і проводять багато наукових колективів різних країн. Джейл [9], досліджуючи монокристали НВМПЕ, довів, що монокристали відповідних розмірів здатні легко деформуватися при температурі, нижчій від температури плавлення. Група Сміта [10–12], а дещо пізніше Бакєєва [13, 14] науково довели можливість “холодного формування” реактивних порошків НВМПЕ. Завдяки дослідженням структури та властивостей, деформованих при температурах нижче $T_{пл}$ зразків НВМПЕ, в матеріалах реалізуються умови гомогенізації реактивних порошків НВМПЕ під тиском з утворенням прозорої плівки полімеру, яку можна легко розрізати на вузькі стрічки, що після орієнтаційного витягування перетворюються у високоорієнтовані фібрилярні структури з високими модулями пружності та міцності. В [14] довели, що важливою умовою одержання високоорієнтованого та високоміцного матеріалу з реактивних порошків НВМПЕ є використання РП з особливою морфологією, яка забезпечує можливість формування оптимальної структури макромолекул НВМПЕ з потрібною кількістю вузлів зчеплень. Пізніше ці дані підтвердили корейські дослідники [15–17].

Суттєвих успіхів досягнуто в роботах по синтезу РП НВМПЕ з використанням нових постметалоценових каталізаторів полімеризації етилену на підставі функціоналізованих оксиалільними групами біс – феноксімінних титангалюїдних комплексів загальної структури (рис. 3) [18–20].

Умови одержання реактивних порошків НВМПЕ подано в табл. 2.

Фізико-механічні властивості одержаних на підставі різних зразків реактивних порошків НВМПЕ стрічок вивчали в Московському інституті синтетичних полімерних матеріалів ім. Н.С. Сніколопова. РП компактували в прес-формі при кімнатній температурі та тиску $P_k = 100$ МПа протягом 30 хв. Монолітизацію зразків товщиною $h_0 \approx 1$ мм проводили також при кімнатній температурі у відкритому з двох сторін каналі до товщини $h_0/h=2,5$, де h – товщина зразка після монолітизації. Одновісну орієнтаційну витяжку монолітних зразків у вигляді двосторонніх лопаток розміром робочої частини $3,45 \times 10$ мм² проводили в термостаті в середовищі силіконового масла в температурному діапазоні 130–136 °С. Точну температуру

витягування підбирали окремо для кожного зразка РП, враховуючи дані досягнення максимального орієнтаційного витягування за певної швидкості розтягу (рис. 4).

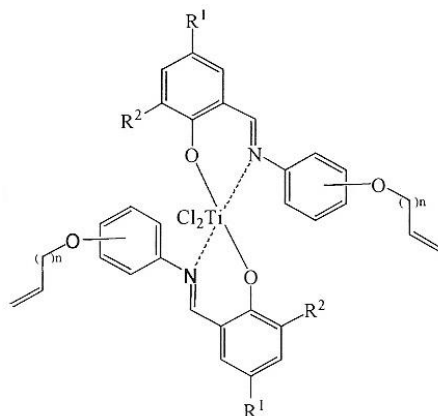


Рис. 3. Загальна структура функціоналізованих оксидальними групами біс-феноксидіміних титангалогідних комплексів, компонентів каталізаторів полімеризації активованих МАО.

Таблиця 2

Характеристика отриманих зразків НВМПЕ залежно від умов полімеризації та каталізаторів

Комп-лекс	P_e , МПа	$Ti \cdot 10^{-5}$, г	$T_{пол}$, °C	$\tau_{пол}$, хв	Вихід, г	Активність, $\frac{кг_{пв}}{г_{Ti} \cdot МПа \cdot год}$	$M_n \cdot 10^{-6}$, д/г	$T_{пл}$, °C	Кристалічність, %
I	0,40	2,4	40	60	4,230	441	1,9	141,5	79
I	0,40	4,8	40	60	9,196	319	3,0	142,5	74
II*	0,40	19,0	40	60	12,442	164	6,2	142,9	78
II	0,40	4,8	40	25	4,600	575	2,6	142,2	80
III	0,20	4,8	20	60	2,720	283	1,7	141,1	75
IV**	0,30	21,0	40	60	21,440	340	5,9	144,5	78
IV**	0,40	21,0	30	60	32,900	391	4,0	142,9	78
IV**	0,25	19,5	40	60	20,500	420	4,5	142,2	82
V	0,40	2,3	60	60	8,950	973	2,6	142,4	76
VI	0,40	3,1	40	60	8,330	672	4,2	142,7	75
VII	0,40	2,4	40	60	4,630	482	2,7	141,2	81

*МАО/Ti = 100, **V толуолу = 300 мл/л

I. $R^1 = tBu$; $R^2 = -OCH_3$; $n = 1$ пара, **II.** $R^1 = \text{куміл}$; $R^2 = -CH_3$; $n = 1$ пара, **III.** $R^1 = tBu$; $R^2 = tBu$; $n = 1$ пара, **IV.** $R^1 = \text{куміл}$; $R^2 = H$; $n = 1$ пара, **V.** $R^1 = \text{куміл}$; $R^2 = \text{куміл}$; $n = 3$ пара, **VI.** $R^1 = \text{куміл}$; $R^2 = H$; $n = 1$ мета, **VII.** $R^1 = \text{куміл}$; $R^2 = H$; $n = 2$ мета.

Для всіх зразків РП визначали можливість досягнення модульних та міцнісних характеристик реактивних порошків НВМПЕ. Кращими за фізико-механічними показниками являються реактивні порошки НВМПЕ, одержані в присутності каталізатора на основі комплексу біс(2-[(4-алілоксифенілімінно)метил]-6-кумілфеноксиді)титан(IV) дихлорид (комплекс IV), для якого середнє значення модуля пруж-

ності досягає 71–85 ГПа, розривної міцності 2,5–2,93 ГПа, розривного видовження 3,0–4,1 %, насипної густини РП 0,065 г/см³ (табл. 3).

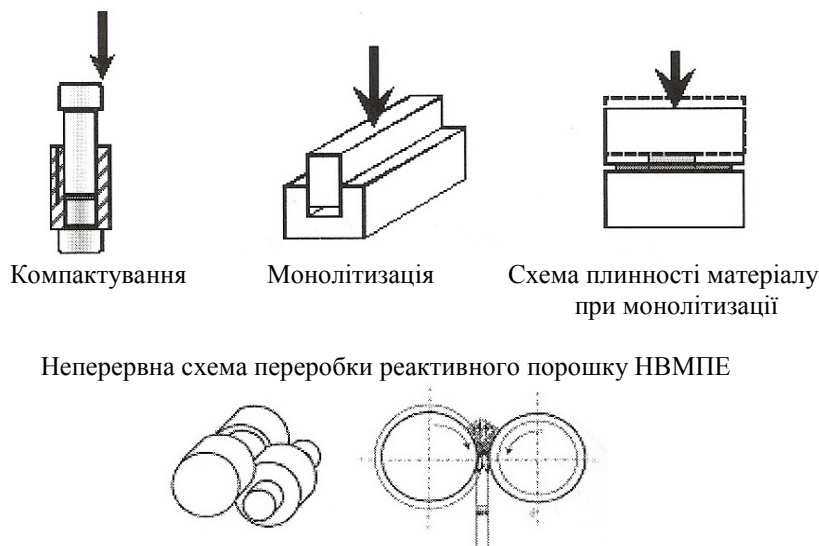


Рис. 4. Схема одержання монолітного матеріалу з НВМПЕ.

Таблиця 3

Фізико-механічні властивості зразків стрічок НВМПЕ, які переробили без розчинення при температурі нижче $T_{пл}$

Комплекс	$M_n \cdot 10^{-6}$, г/моль	$T_{пл}$, °C	Кристалічність, %	E , ГПа	σ , ГПа	ϵ , %	Насипна густина, г/см ³
IV	5,9	144,5	78	85,0	2,50	3,0	0,066
IV	4,0	142,9	78	71,1	2,52	3,8	0,064
IV	4,5	142,2	82	84,0	2,93	4,1	0,065

Співставлення міцнісних і модульних характеристик одержаних нами плівок із реактивних порошків НВМПЕ з властивостями волокон одержаних з НВМПЕ, які піддавалися гель-формуванню (табл. 4), показує, що методом холодної переробки з'являється можливість досягнути прогнозованих властивостей.

Таблиця 4

Фізико-механічні властивості волокон НВМПЕ фірми DSM, які одержали гель-формуванням

Марка волокон	Міцність, ГПа	E , ГПа
SK60	2,7	89
SK76	3,6	116

Аналогічні успіхи спрощеної переробки реактивних порошків НВМПЕ у надміцні і надвисокомодульні стрічки, досягнуті практично одночасно з нами в роботах S. Rastogi і співробітників [15] з використанням каталітичної системи синтезованої групою T. Fujita на основі біс-феноксіімінних перфторованих титангалоїдних комплексів загальної структури, показаної на рис. 5, активованих МАО.

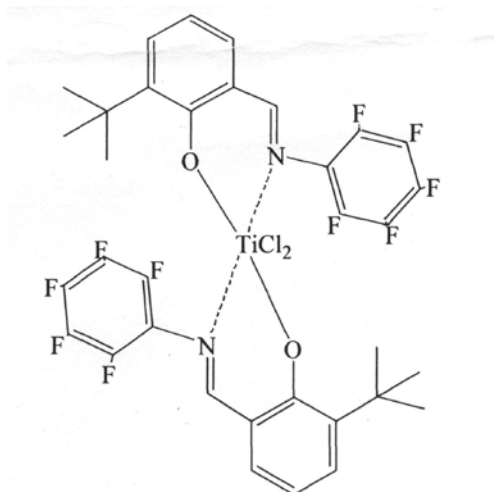


Рис. 5. Структура перфторованого у фенольному радикалі, зв'язаному із імінним азотом феноксіімінного титангалоїдного комплексу, який використовувався S. Rastogi для одержання НВМПЕ.

Авторами запропонована схема утворення впорядкованої наноструктурної упаковки макромолекул, які формуються в оптимальних умовах полімеризації, що дозволяють реалізувати переробку НВМПЕ в стрічки або волокна без розчинника при температурах нижче температури плавлення.

На жаль, в роботі [15] не приведені конкретні результати визначення міцнісних та модульних характеристик одержаних стрічок.

Таким чином, ми бачимо, що не дивлячись на більш як 50-річні дослідження технології полімеризації етилену і одержання на його основі полімерних виробів, ресурси цього полімеру не вичерпані і ми можемо сподіватися на нові досягнення практичного використання цих матеріалів.

Висновки

Для всіх зразків РП визначена можливість досягнення модульних і міцнісних характеристик реактивних порошків НВМПЕ. Ліпшими за фізико-механічними показниками є реактивні порошки НВМПЕ, які одержали в присутності каталізатора на основі комплексу біс(2-[(4-алілоксифенілімінно)метил]-6-кумілфеноксі)титан(IV) ди-хлорид, для якого середнє значення модуля пружності досягає 71–85 ГПа, розривної міцності 2,5–2,93 ГПа, розривного видовження 3,0–4,1 %, насипної густини РП 0,065 г/см³.

ЛІТЕРАТУРА

1. Handbook of Polyolefins Second Edition edited by Cornelia Vasile, Marcel Dekker, Ink. – New York:Basel, 2000. – 1014 p.
2. Vasile C, Pascu M. Guide to Polyethylene. – Rapra Technology Ltd, 2005. – 176 p.
3. Іванчев С.С. Катализаторы и прогресс технологии производства полиолефинов // Кат. в промышл. – 2002. – №6. С. 15–26.
4. Іванчев С.С. Успехи в создании новых катализаторов полимеризации этилена и альфа-олефинов // Усп. Хим. – 2007. – Т. 76, Вип. 7. – С. 669–690.
5. Іванчев С.С., Озерин А.Н. Наноструктуры в полимерных системах // Высокомол. Соед. Б. – 2006. – Т. 48, №8. – С. 1531–1544.
6. Kurtz S.M. The UHMWPE Handbook: Ultra-High Molecular Weight Polyethylene in total Joint Replacement // El series Academic Press. – 2004. – P. 379.
7. Stein H.L. Ultra-High Molecular Weight Polyethylene (UHMWPE) // Engineered Materials Handbook ASM Int. – 1999. – P. 167–171.
8. Smith P. Lemstra Process for making polymer filaments which have a high tensile strength and a high modulus. US Patent 4344908. 1982.
9. Джейл Ф.Х. Полимерные монокристаллы. – Л.: Химия, 1968. – С. 26.
10. Ivancheva N.I., Malinskaya M.Yu., Oleinik I.I., Khaikin S.Ya., Ivanchev S.S., Tolstikov G.A. Features of self-immobilization of titanium phenoxyimine complexes in ethylene polymerization // Dokl. Phys. Chem. – 2007. – Vol. 417, №1. – P. 301–303.
11. Селихова В.И., Zubov Ю.А., Синевич Е.А., Чвалун С.Н., Іванчева Н.И., Смольянова О.В., Іванчев С.С., Бакеев Н.Ф. Структура и термодинамические характеристики высокомолекулярного полиэтилена, полученного растяжением монолитизированных реакторных порошков // Высокомолек. Соед. А. – 1992. – Т. 34, № 2. – С. 92–101.
12. Синевич Е.А., Аулов В.А., Бакеев Н.Ф. Формирование межзеренных связей различных типов при компактировании реакторных порошков сверхвысоко-молекулярного полиэтилена // Высокомолек. Соед. А. – 2008. – Т. 50, № 8. – С. 1515–1523.
13. Chanzy H., Rotzinger B., Smith P. High strength polyolefins. US Pat. 4769433. 1988.
14. Smith P., Chanzy H.D., Rotzinger B.R. Properties of Polymers // Polymer. – 1989. – Vol. 30. – P. 1814–1819.
15. Rastogi S., Yao Y., Ronca S., Bos J., Van der Eem J. Unprecedented High-Modulus High-Strength Tapes and Films of Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene via Solvent-Free Route // Macromolecules. – 2011. – Vol. 44. – P. 5558–5568.
16. Joo Y.L., Han O.H., Lee H.-K., Song J.K. Characterization of ultra high molecular weight polyethylene nascent reactor powders by X-ray diffraction and solid state NMR // Polymer. – 2000. – Vol. 41. – P.1355–1368.
17. Matsui M., Saito J., Ishii S. et al. Metal Catalysts in Olefin Polymerization // Chem. Rec. – 2004. – Vol. 4. – P. 137–140.
18. Іванчев С.С., Васильева М.Ю., Іванчева Н.И. и др. Особенности полимеризации этилена на самоиммобилизующихся бис(феноксиминных) каталитических системах // Высокомол. Соед. Б. – 2009. – Т. 51, № 8. – С. 1538–1545.
19. Олейник И.И., Олейник И.В., Іванчев С.С., Толстиков Г.А. Дизайн постметаллоценовых каталитических систем арилиминного типа для полимеризации олефинов // Журн. Орган. Химии. – 2010. – Т. 46. – С. 751–757.
20. Іванчева Н.И., Бабаев В.К., Свиридова Е.В., Николаев Д.А., Олейник И.В., Іванчев С.С. Особенности полимеризации этилена на самоиммобилизующихся каталитических системах на основе бис- (феноксиминных) комплексов титана // Ж. Прикл. Хим. – 2011. – Т. 84, Вып. 1. – С. 118–123.

Робота підтримана грантом ФФІ 2011–2012 р.

Автор висловлює подяку всім співробітникам філіалу та ІСПМ, які внесли значний вклад у експериментальні дослідження синтезу каталізатора, полімеризації та фізико-хімічних властивостей ЗВМПЕ.

SUMMARY

Sergey IVANCHEV

POLYETHYLENE AND ITS PLACE IN NOWADAYS POLYMERIC MATERIAL SCIENCE

*St-Petersburg division of Boreskov Institute of Catalysis SB RAS,
Birzhevoj drive, 6/2, 199034 St-Petersburg, Russia*

It has been analysed dependence of molecular architecture (structure) of polyethylenes from the technological features of realization ethylene polymerization. The special attention was sent to UHMWPE (ultra high molecular weight polyethylene) and possibility improvements of its properties, which answer requirements to engineering polymeric materials. It was considered possibilities improvement methods of processing reactive powders of the UHMWPE in the solid state at a the temperature lower than temperature of the polymer melting and it was shown possibility of its realization in the case of improvement morphological features of the RP during polymerization. It was shown possibility of getting from RP UHMWPE hight-hard and high-modulus ribbons and fiber materials by the method of processing in a solid phase, without dissolution.

Keywords: polyethylene, structure, catalysis.

РЕЗЮМЕ

Сергей ИВАНЧЕВ

ПОЛИЭТИЛЕН И ЕГО МЕСТО В СОВРЕМЕННОМ ПОЛИМЕРНОМ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИИ

*Санкт-Петербургский филиал института катализа им. Г.К. Борескова РАН,
Биржевой проезд, 6/2, 199034 Санкт-Петербург, Россия*

Проанализировано зависимость молекулярной структуры полиэтиленов от технологических особенностей проведения полимеризации этилена. Особое внимание обращено на СВМПЭ (сверхвысокомолекулярный полиэтилен) и возможности улучшения свойств, которые отвечают требованиям к инженерным полимерным материалам. Рассмотрено возможности усовершенствования методов переработки реактивных порошков СВМПЭ в твердом состоянии при температуре ниже температуры плавления полимера и показана возможность его реализации при условии улучшения морфологических особенностей РП. Показано возможность получения с реактивных порошков СВМПЭ сверхпрочных и высококомодульных лент и волоконных материалов упрощенным методом переработки в твердом состоянии, без растворения.

Ключевые слова: полиэтилен, структура, катализ.

Надійшла 09.11.2012.
Після доопрацювання 24.12.2012.
Прийнята до друку 20.02.2013.

УДК 541.128.13

Євгеній ФЕДЕВИЧ¹, В'ячеслав ЖИЗНЕВСЬКИЙ²

**РОЗРОБЛЕННЯ МЕТОДІВ ОДЕРЖАННЯ
МЕТИЛМЕТАКРИЛАТУ
(ДО 100-РІЧЧЯ ВІД ДНЯ НАРОДЖЕННЯ ПРОФ. Д. ТОЛОПКА)**

¹Львівський національний аграрний університет,
вул. В. Великого, 1, 80381 Дубляни Львівської обл., Україна
e-mail: lnau@mail.lviv.ua

²Національний університет “Львівська політехніка”,
вул. С. Бандери 12, 79013 Львів, Україна.

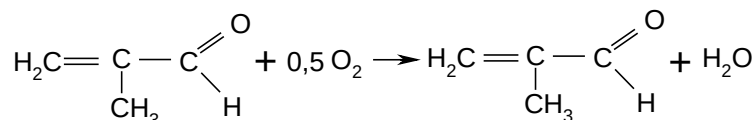
Проаналізовано результати п'ятдесятирічних досліджень наукової школи професора Дмитра Толопка в галузі розробки методів синтезу метакрилатних мономерів, проведених у Львівській політехніці. Виявлено, як з плином часу змінювались підходи та методи досягнення заповітної мети, яка, здавалось, ось-ось буде досягнута.

Ключові слова: метакрилат, каталіз, окиснення.

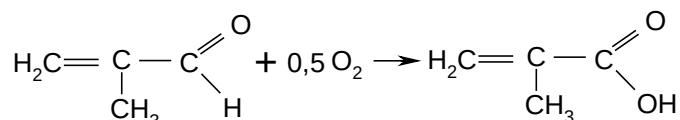
У 1962 р. Д. Толопка – п'ятдесятирічний вчений, відомий оригінальними дослідженнями реакцій рідинно-фазового окиснення алкілароматичних вуглеводнів [1], докорінно змінив напрям наукових зацікавлень. Враховуючи тодішні світові тенденції розвитку промислового органічного синтезу на базі нафтогазової сировини та сприятливу атмосферу так званої хімізації народного господарства, він зумів сформувати у Львівській політехніці новий науковий напрям “Синтез акрилатних мономерів на основі олефінів”. Зосередили увагу на розробленні ефективного методу одержання метакрилатів – мономерів для виробництва метакрилатних полімерів, які мають комплекс цінних механічних, термічних, електроізоляційних, оптичних та інших властивостей [2], які активно використовують. Зокрема, поліметилметакрилат застосовують для виробництва органічного скла, оптичних приладів, лакофарбових покриттів, спецкаучуків і т.п. Потреби в метакрилатних матеріалах постійно зростали і вже в кінці 80-х років минулого століття світове виробництво перевершило 1,2 млн тон, а середньорічний приріст становив 6–8%.

За основу прийняли двостадійну схему одержання метакрилової кислоти (МАК):

- 1) окиснення ізобутилену (ІБ) до метакролеїну (МА):



2) окиснення МА в МАК:



Треба було розробити промисловий спосіб, який би замінив застарілий, неекологічний ацетонціангідриновий метод.

Сміливість задумів полягала в тому, що основою запланованої схеми стали процеси неповного гетерогенно-каталітичного окиснення олефінів, досвіду дослідження яких у нас не було. Проте одержимість ідеєю, віра в успіх допомогли Дмитру Костянтиновичу згуртувати колектив молодих однодумців. Ентузіазм закріпили перші успіхи. Першу стадію процесу вдалося реалізувати досить швидко. Вже в 1966 р. була опублікована перша наукова стаття [3] щодо окиснення ізобутилену в метакролеїн на Bi–Mo–P–O каталізаторі, нанесеному на пористе скло, на якому при 460 °C конверсія ІБ досягала 40–48%, селективність утворення МА – 70–80%, а продуктивність каталізатора – 500 г/л·год. Тоді ж одержали декілька авторських свідоцтв на методи каталітичного окиснення ізобутилену в метакролаїн [4–6], серед яких найефективнішим виявився залізо-телур-молібден-оксидний каталізатор з атомним співвідношенням активних компонентів Fe:Te:Mo = 1:0,85:1 [5]. Цей каталізатор ґрунтовно вивчили [2]. Проведені в 1978 р. напівпромислові випробування контактів цього процесу, розроблених провідними каталітичними школами Радянського Союзу, засвідчили переваги запропонованого нами каталізатора. Результати проведених випробувань в апараті, який моделює промисловий реактор, подано в таблиці.

В оптимальних умовах конверсія ізобутилену досягає 90%, селективність за МА – 92%, а вихід МА – 83,5% [7].

Незважаючи на непередбачені перегрівання до 550–600 °C, каталізатор зберігав каталітичну стабільність при роботі в напівпромисловому реакторі протягом 600 годин.

На підставі результатів проведених випробувань розроблений каталізатор взяли за основу для промислової реалізації першої стадії одержання МАК з ізобутилену.

Паралельно співробітники Д. Толопка проводили широкомасштабні дослідження реакції окиснення МА в МАК. Проте досягнути результатів, придатних для промислової реалізації процесу, не вдалось. Виявилось, що окиснення олефінів до відповідних ненасичених кислот відбувається здебільшого за послідовною схемою через проміжне утворення відповідного ненасиченого альдегіду. Проте перша стадія процесу окиснення ІБ в МА відбувається при температурі на 30–40 °C більшій, ніж друга – окиснення МА в МАК [8]. Тому вищого виходу МАК можна досягнути, проводячи процес як двостадійний. Проте в будь-якому випадку максимальний вихід МАК при парофазному окисненні МА не перевершував 70%.

Результати випробувань Fe–Te–Mo–O в напівпромисловому реакторі

Швидкість подачі реакційної суміші, м ³ /год	Вміст реагентів в реакційній суміші, % об.		t, °C	Конверсія і-С ₄ Н ₈ , %	Селективність, %				Вихід МА, %
	іС ₄ Н ₈	кисень			МА	кислоти	CO ₂	CO	
Зразок № 1									
5,52	1,48	20,7	320	77,4	76,0	0,9	15,0	8,0	58,5
2,68	1,78	20,6	370	97,8	81,6	0,5	12,8	5,4	80,0
2,63	1,70	20,7	370	98,2	77,8	0,5	16,3	5,3	76,5
2,84	1,63	20,6	370	97,5	81,0	0,6	12,0	6,2	79,0
2,49	1,79	20,6	370	97,8	77,0	0,5	16,0	6,5	75,5
6,25	3,62*	20,5	320	57,7	77,0	2,9	13,4	6,3	44,7
6,00	4,90*	20,2	360	77,0	77,5	-	15,5	6,6	59,6
6,00	4,90*	19,8	380	83,0	76,6	-	15,2	8,3	63,5
6,00	5,50*	20,5	390	87,0	76,0	-	15,9	8,1	66,0
2,85	4,85*	20,2	380	85,2	78,0	-	15,7	6,3	68,0
2,76	4,95*	20,6	390	90,0	80,0	-	13,6	6,3	72,0
Зразок № 2									
2,55	1,90	20,4	350	82,5	85,6	-	11,5	2,9	71,0
2,54	1,87	20,2	360	93,0	87,0	-	10,5	2,5	81,0
2,56	1,80	20,8	360	90,0	92,3	-	6,9	0,8	83,0
2,53	2,06	20,6	360	90,0	92,5	-	7,0	0,5	83,5

* – Ізобутилено-повітряну суміш розбавляли водяною парою.

Не увінчались успіхом і намагання селективно окиснити МА в МАК в рідкій фазі молекулярним киснем. Труднощі були пов'язані з неможливістю уникнути участі в реакції подвійного зв'язку.

Можливий вихід з цієї тупикової ситуації відкрили дослідження З. Піха [9] окиснення ненасичених альдегідів зв'язаним киснем. Проте початкова простота й економічна привабливість процесу стали проблемними.

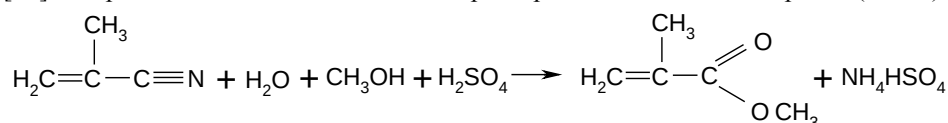
З часом змінилась ситуація і на ринку сировини, все дефіцитнішим ставав ізобутилен, який можна було самостійно використовувати, а також застосовувати для виробництва високооктанових добавок. Альтернативою ізобутилену могла б бути інша сировина, зокрема, ізобутиловий (ІБС) і третбутиловий спирти (ТБС). ІБС входить до складу сивушної олії (близько 20%) – продукту зброджування вуглеводної сировини. Крім того, ІБС в кількості до 50% входить до суміші продуктів оксисинтезу.

ТБС – побічний продукт виробництва оксиду пропілену окисненням пропілену гідропероксидом третбутилу.

Ще в 1967 р. ми виявили, що запропонований для окиснення ізобутилену в МА Fe:Te:Mo-O каталізатор з успіхом можна використати і для окиснення спиртів до відповідних альдегідів [6].

Детальне дослідження можливих альтернативних схем перетворення ІБС в МАК [10, 11] виявило, що маршрути, які проходять через окиснення чи окиснювальне дегідрування ІБС, дають змогу одержувати МАК з виходом не більше 60-70% тому вони не придатні для практичної реалізації.

Найліпших результатів досягнуто при окиснювальному амонілізі ІБС на $\text{FeTe}_{0,85}\text{MoBa}_{0,05}\text{O}_x$ каталізаторі, коли вихід метакрилонітрилу (МАН) досягає 91% [11]. Одержаний МАН з виходом 90% перетворюється в метилметакрилат (ММА)



ТБС також з успіхом можна використати для виробництва ММА. В першій стадії ТБС окиснювальним амонілізом з виходом 82% перетворюють в МАН [12], який з виходом 90% утворює ММА.

Сировиною може слугувати також ІБ, який з виходом 91% можна перетворити в МАН [11].

Ми, з'ясували, що в реакції окиснювального амонілізу молекули аміаку блокують сильні кислотні центри каталітичної поверхні, підвищуючи селективність неповного окиснення.

Отож, найреальнішим шляхом є окиснювальний амоніліз і- C_4H_8 , ІБС або ТБС в МАН з наступним його перетворенням в ММА.

Висновки. Аналізуючи шлях наукових пошуків, важко зробити однозначні висновки: кінцева мета – реалізація промислового процесу одержання ММА з об'єктивних, незалежних від нас причин, не досягнута, проте наукова школа професора Д. Толопка реалізувалась.

ЛІТЕРАТУРА

1. Толопка Д.К. Кинетика самоокисления кумола и особенности действия добавок фенола // Докл. СССР. – 1955. – Т. 104, № 1. – С. 58–65.
2. Жизневский В.М., Федевич Е.В. Перспективные каталитические процессы получения акрилатных мономеров. – Львов: Из-во. Світ, 1991. – С. 163.
3. Жизневский В.М., Ключковский А.И., Толопка Д.К., Федевич Е.В. Окисление изобутилена до метакролеина // ЖПХ. – 1966. – Т.39. – С. 2540–2547.
4. Жизневский В.М., Ключковский А.И., Куновская Н.И., Толопка Д.К., Федевич Е.В. А.С. 187002 (СССР). Способ получения метакролеина каталитическим окислением изобутилена // Бюллетень изобр. – 1966. – №20.
5. Жизневский В.М., Ключковский А.И., Куновская Н.И., Толопка Д.К., Федевич Е.В. А.С. 194798 (СССР). Способ получения метакролеина каталитическим окислением изобутилена // Бюллетень изобр. – 1967. – №9.
6. Жизневский В.М., Мокрый Е.Н., Федевич Е.В. А.С. 213796 (СССР). Способ получения непредельных альдегидов // Бюллетень изобр. – 1968. – №11.

7. *Федевич Е.В., Крылова В.В., Жизневский В.М., Грובה К.И., Семёнова В.А.* Испытание железо-теллур-молибденового катализатора окисления изобутилена в метакролени // Хим. промышл. – 1980. – №6. – С. 15–17.
8. *Жизневский В.М., Федевич Е.В., Никипанчук М.В., Голуб Н.М., Якубовская Л.Ф., Шипайло В.Я.* Окисление акролеина и метакролеина в акриловую и метакриловую кислоты на V-Te-Mo-O катализаторах // Хим. технол. – 1974. – № 1. – С. 30–32.
9. *Піх З.Г.* Селективне окиснення ненасичених сполук зв'язаним киснем, дис.д.х.н. Львів, 1994. – 398 с.
10. *Жизневський В.М., Івасів В.В., Небесний Р.В., Мацьків О.О.* Метилметакрилат. Синтез з ізобутилового спирту – побічного продукту одержання етилового спирту // Хім. пром. України. – 2010. – № 4. – С. 3–8.
11. *Zhyznevsky V., Gumenetskiy V., Shyshchak O., Fedevych Y.* The Use of Isobutyl Alcohol for Methacrylate Synthesis // Chem. Chem. Techn. – 2011. – Vol. 5, № 3. – P. 277–285.
12. *Жизневський В.М., Федевич Є.В., Караман Г.С.* Окиснювальний амоніліз трет. Бутилового спирту на залізо-телур-молібден-оксидному каталізаторі промотованому іонами кальцію // Кат. нефтехим. – 2001. – № 8. – С. 36–39.

SUMMARY

Eugeny FEDEVYCH¹, Vyacheslav ZHYZNEVSKIY²

THE ELABORATION METHODS OF METHYLMETACRYLATE RECEIVING

¹Lviv National Agrarian University
Vol. Velykogo, 1, 80381 Dubliany Lviv region, Ukraine
e-mail: lnau@mail.lviv.ua

²Lviv Polytechnic National University,
S. Bandery 12, 79013 Lviv, Ukraine

Famous scientist-chemist D. Tolopko was born on November 8, 1912. This article is dedicated to this date. The results of long-term research of scientific school of prof Tolopko in the branch of elaboration methods of metacrylic monomers carried out in NU "Lvivska Politechnic" are considered.

It was showed how with the flow of time means and ways of the cherished aim achievement were being changed, it seemed that the aim just about would be achieves.

Keywords: methacrylate, catalyst, oxidation.

РЕЗЮМЕ

Євгеній ФЕДЕВИЧ¹, Вячеслав ЖИЗНЕВСЬКИЙ²

РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

¹Львівський національний аграрний університет
ул. В. Великого, 1, 80381 Дубляни Львівської області, Україна
e-mail: lnau@mail.lviv.ua

²Національний університет "Львівська політехніка"
ул. С. Бандери 12, 79013 Львів, Україна

Рассмотрено результаты пятидесятилетних поисков научной школы профессора Д.Толопка в области разработки методов синтеза метакрилатных мономеров, проведённых в Национальном университете “Львовская политехника”.

Показано как с течением времени изменялись подходы и методы достижения заветной цели, которая, казалось, вот-вот будет достигнута.

Ключевые слова: метакрилат, катализатор, окисление.

Надійшла 14.06.2012.

Після доопрацювання 27.12.2012.

Прийнята до друку 20.02.2013.

УДК 541.127 : 541.182.05

Андрій КИЦЯ, Юрій ГРИНДА, Юрій МЕДВЕДЕВСЬКИХ

КІНЕТИЧНІ ОСОБЛИВОСТІ СИНТЕЗУ НАНОЧАСТИНОК СРІБЛА У ВОДНОМУ СЕРЕДОВИЩІ

*Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка НАНУ,
вул. Наукова, 3а, 79053 Львів, Україна
e-mail: fizximiklviv@gmail.com*

За реакцією відновлення йонів срібла гіdraзином в присутності натрій цитрату як стабілізатора, отримано сферичні наночастинки (НЧ) срібла. Досліджено кінетичні закономірності формування та росту зародків НЧ срібла залежно від початкової концентрації гідроксид йонів та йонів срібла. Досліджений вплив умов синтезу на середній діаметр отриманих НЧ срібла. Виявлено залежність розміру отриманих НЧ срібла від кінетичних параметрів процесу.

Ключові слова: наночастинки срібла, швидкість реакції.

ВСТУП

Пріоритетним напрямком розвитку науки та технології є створення наноматеріалів, які б мали унікальні фізичні, електрохімічні та каталітичні властивості [1–5], що дає широкі можливості для створення нових ефективних каталізаторів, сенсорних систем, препаратів з високою біологічною активністю. Колоїдні частинки металів нанорозмірів, які мають особливі властивості, відмінні від ізольованих атомів і від масивного металу, становлять беззаперечний інтерес

Розроблена значна кількість методів синтезу різних за природою наночастинок і наноматеріалів, однак кінетичні закономірності формування (зародження та росту) наночастинок вивчені недостатньо.

Мета нашої праці – дослідити кінетичні закономірності синтезу НЧ срібла в реакції відновлення нітрату срібла гіdraзином за наявності натрій цитрату залежно від концентрації гідроксид йонів та йонів срібла.

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

Синтез НЧ срібла проводили у скляному реакторі з термостатуючою оболонкою, який обладнаний магнітною мішалкою і термометром при 20 °С за реакцією відновлення нітрату срібла гіdraзином у водному середовищі в присутності натрій гідроксиду. Стабілізатором НЧ срібла був натрій цитрат.

Кінетику реакції вивчали за методом потенціометрії з використанням йонселективного електрода ЕЛІС-131 Срібло. Концентрацію йонів срібла визначали непе-

первно під час проходження реакції за зміною потенціалу йонселективного електрода стосовно хлорсрібного електрода порівняння.

Форму та середній діаметр НЧ срібла оцінювали з використанням скануючого електронного мікроскопа EVO-40XVP (Carl Zeiss) з системою рентгенівського мікроаналізу INCA Energy, рентгенофазового аналізу, а також за спектром поглинання поверхневого плазмонного резонансу [5–7].

Рентгенофазовий аналіз проводили на порошковому рентгенівському дифрактометрі ДРОН-3.0 з використанням Cu-K_α випромінювання ($\lambda = 0,15405$ нм). Дані аналізували повно-профільним уточненням за методом Рітвельда з використанням програмного пакета GSAS (General Structure Analysis System).

Дослідження спектра поглинання поверхневого плазмонного резонансу золів НЧ срібла проводили з використанням однопроменевого спектрофотометра УФ-видимого діапазону UVmini-1240 (P/N 206-89175-92; P/N 206-89175-38; Shimadzu Corp., Kyoto, Japan).

РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХНІ ОБГОВОРЕННЯ

Щоб пояснити та дослідити механізм процесу синтезу НЧ срібла, досліджували кінетичні характеристики, а саме зміну концентрації йонів срібла під час експерименту.

Типові кінетичні криві зміни концентрації срібла зображено на рис. 1.

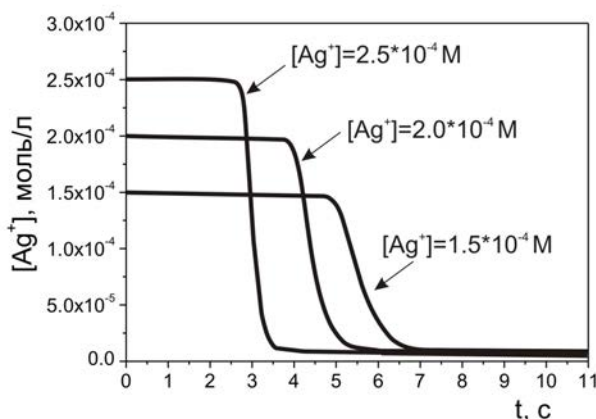
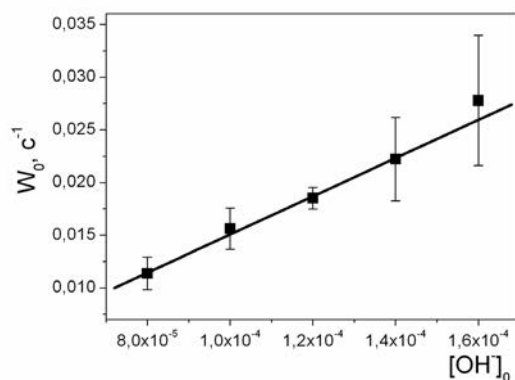


Рис. 1. Кінетичні криві реакції відновлення йонів срібла гідразинном при різних початкових концентраціях нітрату срібла.

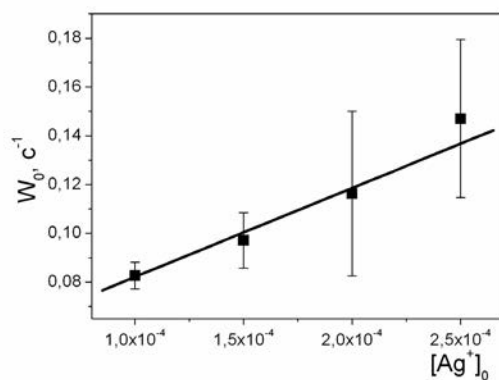
Як видно, початкова ділянка кінетичної кривої відповідає стадії утворення зародків, а подальше різке зменшення концентрації йонів срібла – стадії їх росту.

За часом тривалості (t_0) початкової ділянки кінетичної кривої розраховано швидкості утворення зародків ($W_0 = 1/t_0$) наночастинок срібла.

Під час аналізу експериментальних даних виявили, що швидкість зародження НЧ (W_0) лінійно залежить від концентрації натрій гідроксиду та від концентрації йонів срібла (рис. 2 а, б). Такі залежності можуть свідчити про перший порядок реакції зародження наночастинок срібла за гідроксид-йонами та йонами срібла.



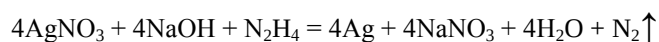
a



б

Рис. 2. Залежність швидкості зародження НЧ срібла від початкової концентрації натрій гідроксиду (а) та нітрату срібла (б).

Оскільки швидкість відновлення йонів срібла буде максимальною в точці перегину кінетичної кривої, то за експериментальними даними (рис. 1) знайдені значення концентрації AgNO_3 в цій точці ($[\text{Ag}^+]_{\text{max}}$). За рівнянням реакції

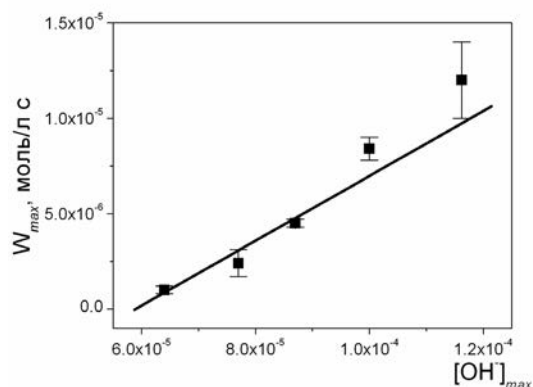


розраховані значення концентрації гідроксид-йонів ($[\text{OH}^-]_{\text{max}}$) в точці, яка відповідає максимальній швидкості процесу. Значення максимальної швидкості росту наночастинок срібла (W_{max}) визначали за нахилом дотичної до кінетичної кривої в точці перегину.

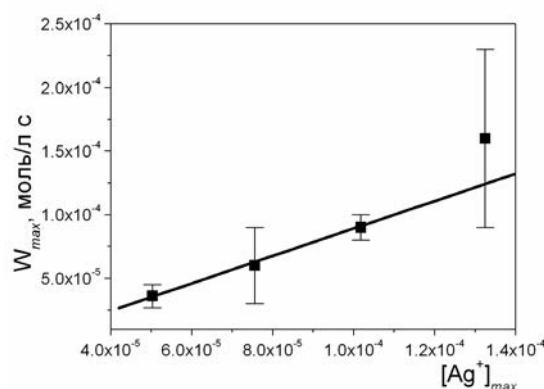
З'ясовано, що швидкість росту наночастинок срібла також можна описати лінійною залежністю від концентрації гідроксид-йонів та нітрату срібла (рис. 3 а, б).

З метою ідентифікації отриманих НЧ срібла досліджували їхні спектральні характеристики (рис. 4, а). Спектр поглинання НЧ срібла характеризується одним максимумом, що однозначно свідчить про їхню сферичну форму. Аналізуючи літера-

турні дані [5–7], виявили, що значення квадрата частоти хвилі у максимумі поглинання поверхневого плазмонного резонансу НЧ срібла лінійно залежить від їхнього розміру (рис. 4, б), що дало підстави розрахувати середній діаметр отриманих НЧ срібла. Розраховані значення середнього діаметра НЧ срібла становлять 12–35 нм.



а



б

Рис. 3. Залежність швидкості росту наночастинок срібла від концентрації натрій гідроксиду (а) та нітрату срібла (б).

Для підтвердження проведених розрахунків з використанням методів сканувальної електронної мікроскопії та рентгенофазового аналізу досліджені НЧ срібла, отримані при 20 °С і початкових концентраціях реагентів: $[\text{AgNO}_3]_0 = 2,5 \cdot 10^{-4}$ М, $[\text{NaOH}]_0 = 3,0 \cdot 10^{-4}$ М, $[\text{N}_2\text{H}_4]_0 = 7,5 \cdot 10^{-5}$ М (рис. 5).

За результатами рентгенофазового аналізу розраховано середній розмір кристалітів срібла, який становить $D_V = 9,3$ нм, відповідно, діаметр сферичної частинки для монодисперсної системи – $D = 4/3D_V = 12,4$ нм. Розраховане за положенням максимуму поглинання поверхневого плазмонного резонансу золь НЧ срібла (рис.

4, б) значення середнього діаметра НЧ срібла, отримане в таких умовах, становить 12 нм.

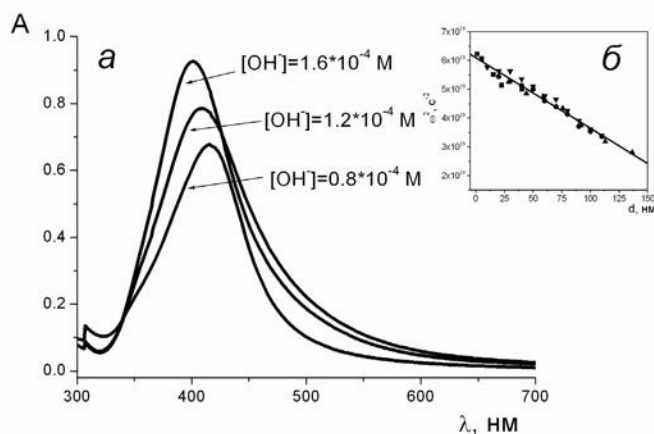


Рис. 4. Електронні спектри поглинання НЧ срібла, які отримали за різних початкових концентрацій натрій гідроксиду (а) та калібрувальний графік для розрахунку їхнього середнього діаметру (б), який побудований за літературними даними [5–7].

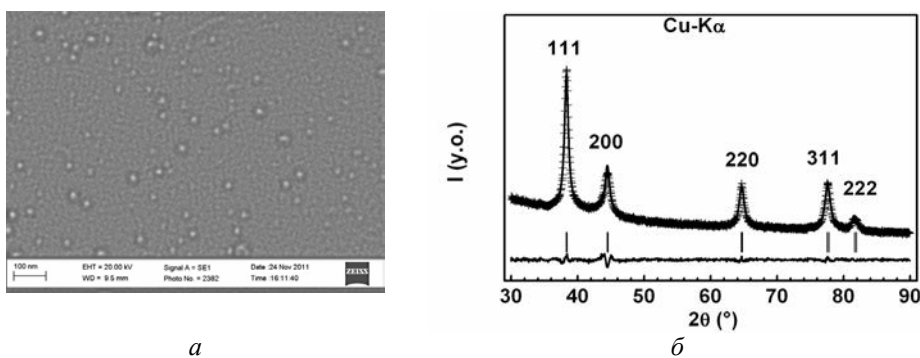


Рис. 5. СЕМ-зображення (а) та ЕДХ-спектр (б) НЧ срібла.

Під час аналізу експериментальних даних виявили розмір отриманих НЧ срібла залежить від відношення швидкостей утворення та росту зародків (рис. 6).

Очевидно, таку залежність можна пояснити тим, що зі збільшенням швидкості зародження нової фази не тільки збільшується концентрація зародків, а й зменшується їхній критичний радіус, що і призводить до зменшення середнього розміру синтезованих наночастинок.

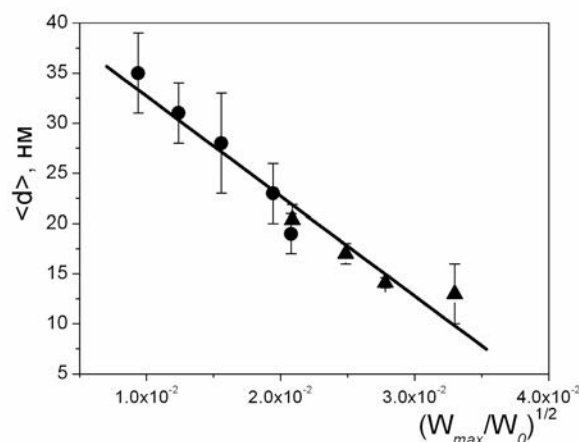


Рис. 6. Залежність середнього діаметра НЧ срібла від кінетичних параметрів процесу:
 ● – середній діаметр НЧ срібла, отриманий за різних початкових концентрацій натрій гідроксиду; ▲ – середній діаметр НЧ срібла, отриманий за різних початкових концентрацій AgNO₃.

ВИСНОВКИ

1. З'ясували, що швидкості зародження та росту НЧ срібла лінійно залежать від концентрацій гідроксид-іонів та іонів срібла.
2. Виявили лінійну залежність середнього діаметра отриманих НЧ срібла від співвідношення швидкості росту та швидкості зародження наночастинок в степені 1/2.

ЛІТЕРАТУРА

1. Суздалев И.П. Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. – М.: КомКнига, 2006. – 592 с.
2. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд А.С. Наночастицы металлов в полимерах. – М.: Химия, 2002. – 672 с.
3. Егорова Е.М., Ревина А.А., Ростовщикова Т. Н. и др. Бактерицидные и каталитические свойства стабильных металлических наночастиц в обратных мицеллах // Вестн. Моск. ун-та. Сер.2. Химия. – 2001. – Т. 42. – №5. – С. 332–338.
4. Терская И.Н., Сальников Д.С., Макаров С.В. и др. Химический синтез стабильных наноразмерных водно-органических дисперсий меди // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2008. – Т. 44. – №5. – С. 503–505.
5. Крутяков Ю.А., Кудринский А.А., Оленин А.Ю. и др. Синтез и свойства наночастиц серебра: достижения и перспективы // Успехи химии 77 (3) 2008 С. 242–269.
6. David D. Evanoff Jr., Chumanov G. Synthesis and Optical Properties of Silver Nanoparticles and Arrays // Chem. Phys. Chem. – 2005. – Vol. 6. – P. 1221–1231.

7. Крюков А.И., Зиньчук Н.Н., Коржак А.В. и др. Влияние условий каталитического синтеза наночастиц металлического серебра на их плазмонный резонанс // Теорет. и эксперим. химия. – 2003. – 39, N 1. – С. 8-13.

SUMMARY

Andriy KYTSYA, Yuriy HRYNDA, Yuriy MEDVEDEVSKIKH

KINETIC PECULIARITIES OF THE SILVER NANOPARTICLES SYNTHESIS IN AQUEOUS MEDIA

*L.M. Lytvynenko Institute of Physical-Organic Chemistry and Coal Chemistry
National academy of sciences of Ukraine
3rd Naukova Str., 79053 Lviv, Ukraine
e-mail: fizximiklviv@gmail.com*

Spherical silver nanoparticles (NPs) were obtained by silver ions reduction with hydrazine in the presence of sodium citrate as a stabilizer. It has been investigated the kinetic regularities of the Silver NPs nucleuses formation and their propagation depending on the starting concentration of the hydroxide ions and silver ions. It was investigated the influence of the synthesis conditions on the average diameter of the obtained silver NPs. It was shown the dependence of the obtained Silver NPs on kinetic parameters of the process.

Keywords: silver nanoparticles, reaction rate.

РЕЗЮМЕ

Андрей КИЦЯ, Юрий ГРИНДА, Юрий МЕДВЕДЕВСКИХ

КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА В ВОДНЫХ СРЕДАХ

*Института физико-органической химии и углехимии им. Л. М. Литвиненко
Национальной академии наук Украины,
ул. Научная 3а, 79053 Львов, Украина
e-mail: fizximiklviv@gmail.com*

Восстановлением ионов серебра гидразином в присутствии цитрата Натрия в качестве стабилизатора получены сферические наночастицы (НЧ) серебра. Исследованы кинетические закономерности формирования и роста зародышей НЧ Серебра в зависимости от начальной концентрации гидроксид ионов и ионов Серебра. Исследовано влияние условий синтеза на средний диаметр полученных НЧ Серебра. Показана зависимость размера полученных НЧ Серебра от кинетических параметров процесса.

Ключевые слова: наночастицы серебра, скорость реакции.

Надійшла 16.05.2012.
Після доопрацювання 21.11.2012.
Прийнята до друку 20.02.2013.

УДК 544.6

Мирослава КОВБУЗ, Оксана ГЕРЦИК, Лідія БОЙЧИШИН, Богдан КОТУР

ЕЛЕКТРОКАТАЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ АМОΡФНИХ МЕТАЛЕВИХ СПЛАВІВ НА ОСНОВІ ЗАЛІЗА ТА АЛЮМІНІЮ ЕЛЕКТРОХІМІЧНА

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна,
e-mail: o_hertsyk@yahoo.com*

Досліджено електрохімічними методами (циклічною вольтамперометрією, електрохімічною імпедансною спектроскопією) електрокаталітичний розклад олігопероксидних –O–O– груп на поверхні аморфних металевих сплавів $Fe_{73,1}Cu_{1,0}Nb_{3,0}Si_{15,5}B_{7,4}$, $Fe_{78,5}Ni_{1,0}Mo_{0,5}Si_{6,0}B_{14,0}$ та $Al_{87}Y_5Ni_8$ електродів. Аморфні сплави виявляють каталітичну активність близьку до платини: $Al_{87}Y_5Ni_8 < Pt < Fe_{78,5}Ni_{1,0}Mo_{0,5}Si_{6,0}B_{14,0} < Fe_{73,1}Cu_{1,0}Nb_{3,0}Si_{15,5}B_{7,4}$. Цю особливість аморфних сплавів можна пояснити не тільки їхнім різним ступенем структурованості, а й хімічною багатоконпонентністю, яка є важливим чинником каталітичної активності.

Ключові слова: електрокаталіз, аморфні металеві сплави, сплави феруму, сплави алюмінію.

1. Вступ

Процес електрокаталізу передбачає зміну швидкості або напряму електрохімічної реакції залежно від матеріалу електрода або модифікації його поверхні. Особливо цікавими є аморфні металеві сплави (АМС), які можуть бути за хімічним складом різнокомпонентними, досить легко піддаватися частковому структуруванню. Залежно від складу АМС у процесі їхнього структурування утворюються серед інших кристалічних фаз інтерметалічні сполуки, які впливають на каталітичні властивості сплаву в цілому.

Електрокаталітичні процеси найчастіше є багатостадійними, в яких обов'язкова стадія адсорбції на електроді молекул – учасників реакції. Це можуть бути вихідні, проміжні або кінцеві продукти. Якщо адсорбція молекул не відбувається, то в цьому випадку реакція не залежить від компонентного складу електрода [1].

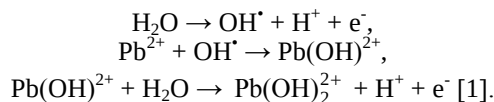
Особливістю електрокаталітичних реакцій порівняно з гетерогенно-каталітичними є залежність їх швидкості від потенціалу електрода. Кінетичне рівняння Сеттерфільда [2, 3] для електрокаталітичної реакції

$$i = k \cdot f(E, C_0, \theta_i, \theta_m) \quad (1)$$

пов'язує величину струму, що протікає через електролізер (i), з потенціалом (E) та об'ємною (C_0) і поверхневою (C_n) концентрацією або ступенем заповнення поверхні (θ_i) реагуючими речовинами, k – стала величина. Конкурентними до реагуючих речовин, які беруть участь у різних маршрутах струмовизначального процесу, є продукти реакції та молекули розчинника, що теж заповнюють поверхню каталізатора (θ_m).

Змінюючи потенціал, можна на декілька порядків змінювати швидкість основної реакції. Величина потенціалу впливає не тільки на енергію активації основної реакції хімічного перетворення, а й на поверхневі концентрації (θ_i , θ_m) реагентів, внаслідок чого може змінюватися і напрям електродного процесу [4].

У гетерогенному та електрокаталізі важливу роль відіграє адсорбція розчинника на межі фаз, яка може знижувати поверхневу концентрацію реагуючих речовин. Однак в електрокаталізі можлива участь молекул або їхніх частинок (йонів, радикалів) в основній реакції. Наприклад,



Не менш важливим є вплив на електродні процеси адсорбції йонів фонового електроліту.

Отже, незважаючи на можливість регулювання кінетики та механізму електродного процесу, треба враховувати різні чинники, специфічні для електрокаталізу [5].

Для прогнозування електрокаталітичних властивостей металів і сплавів теорія, практично, не існує. Це стосується навіть таких досить простих реакцій: каталітичне виділення водню, кисню чи окиснювально-відновлювальні процеси оксидів сульфуру, нітрогену. Усі процеси залежать від хімічної природи електрода. У випадку йонізації-розряду водню струм обміну може змінюватись у процесі електролізу на 10 порядків при переході від ртутних і свинцевих електродів до металів платинової групи (Pd, Pt).

Розглядаючи механізм електрокаталізу, найперше, враховують адсорбцію, тобто ступінь заповнення поверхні електрода вихідними та продуктами реакції згідно з наведеною формулою (1).

Найвища електрокаталітична активність простежується у тих металів, які мають високу адсорбційну здатність (Fe, Al, Cr). Ця властивість характерна і для гетерогенного каталізу. Отже, мусить бути висока спорідненість адсорбенту до адсорбтиву.

Цікаво, що активність змішаних каталізаторів перевищує однокомпонентні. Швидкість окиснення метанолу на платиново-родієвих каталізаторах на три порядки вища за швидкість цієї реакції на платині. Враховуючи цю особливість, можна стверджувати, що аморфні металеві багатоконпонентні сплави є перспективними електрокаталізаторами окиснювально-відновлювальних процесів. Поверхня свіжовиготовлених аморфних сплавів, практично, моментально покривається тонким щільним шаром оксидів, які сприяють адсорбції молекул реагентів.

Як з'ясовано у [6], під час електрохімічної реакції у водному середовищі відбувається додаткове окиснення металу з нагромадженням на поверхні оксидних шарів вищої пористості, яка зумовлена частковим розчиненням оксидів у розчині

електроліту. Товщина і пористість плівок TiO_2 , нанесених на титанову фольгу (для сенсора кисню), залежить від того, чи швидкість розчинення оксиду титану відбувається повільніше від його утворення. У цьому випадку плівка росте і контролюється дифузією йонів у порах концентрування деполяризатора у приповерхневих шарах і сприяє проведенню електрокаталітичної реакції.

Мета нашої праці – вивчити вплив елементного складу аморфних металевих сплавів $\text{Fe}_{73,1}\text{Cu}_{1,0}\text{Nb}_{3,0}\text{Si}_{15,5}\text{B}_{7,4}$, $\text{Fe}_{78,5}\text{Ni}_{1,0}\text{Mo}_{0,5}\text{Si}_{6,0}\text{B}_{14,0}$ і $\text{Al}_{87}\text{Y}_5\text{Ni}_8$ та їхньої попередньої термічної обробки на каталітичну активність в електрохімічних реакціях. Вибір аморфних сплавів на основі заліза й алюмінію як електрокаталізаторів зумовлений утворенням у контакті з водними розчинами на їхній поверхні оксидно-гидроксидних шарів з підвищеною адсорбційною здатністю до молекул субстрату. Крім того, металеві компоненти перемінної валентності, які входять до складу досліджуваних АМС, виявляють високу активність в окиснювально-відновних процесах [7, 8].

2. Методики експерименту

Вихідні аморфні сплави виготовляли в Інституті металофізики НАН України (м. Київ) методом спінінгування (10^5 – 10^7 К/с) з розплаву на обертовому мідному барабані у вигляді стрічки шириною ≈ 2 см і товщиною близько 20 мкм. Унаслідок способу отримання аморфних металевих стрічок з розплавів розрізняють контактний (к) бік, що безпосередньо стикається з охолоджувальним елементом, і зовнішній (з). Рентгеноструктурний аналіз проводили за допомогою рентгенівського порошкового дифрактометра ДРОН-3М (CuK_α -випромінювання).

Оцінку взаємодії поверхні сплавів з водними розчинами проводили вольтамперометрично в потенціодинамічному режимі з циклічним скануванням потенціалу за допомогою комплексу Jaissle Potentiostat-Halvanostat IMR 88 PCR за триелектродною схемою: робочий АМС-електрод – електрод порівняння $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{\text{нас}}$ і допоміжний електрод – $0,5 \text{ см}^2$ Pt-пластинка. Електроліт – 5,0 М водний розчин NaOH .

Електрохімічну імпедансну спектроскопію (EIC) зразків АМС проводили з використанням приладу Autolab[®]/PGSTAT-20 з частотним аналізатором і диференціальним електрометричним підсилювачем (Eco Chemie B.V. the Netherlands).

3. Результати експерименту та їхнє обговорення

Вплив хімічного елементного складу та адсорбції субстрату на каталітичну активність аморфних металевих сплавів

Для виготовлення електродів вибрали три- та п'ятикомпонентні аморфні металеві сплави (АМС) на основі заліза та алюмінію: $\text{Fe}_{73,1}\text{Cu}_{1,0}\text{Nb}_{3,0}\text{Si}_{15,5}\text{B}_{7,4}$, $\text{Al}_{87}\text{Y}_5\text{Ni}_8$ та $\text{Fe}_{78,5}\text{Ni}_{1,0}\text{Mo}_{0,5}\text{Si}_{6,0}\text{B}_{14,0}$. Усі вони у вихідному стані, практично, повністю аморфні, про що свідчать гало на їхніх дифрактограмах, зображені на рис. 1.

Як відомо, висока реакційна здатність аморфних сплавів на основі Fe та Al сприяє миттєвому покриттю їхньої поверхні оксидно-гидроксидними шарами [8], і зумовлює підвищення адсорбції молекул субстрату.

Поліфункціональні олігопероксида використовують для модифікації металевих поверхонь [9], формування ізолюючих покриттів. Такі композитні матеріали використовують у медицині для протезування, виготовлення медичного інструментарію зі здатністю іммобілізувати лікарські препарати. Отже, ймовірно, механізм за-

кріплення на поверхні АМС полімерних плівок відбувається внаслідок адсорбції макромолекул, розкладу пероксидних груп і зшивання генерованих макрорадикалів на металевій поверхні.

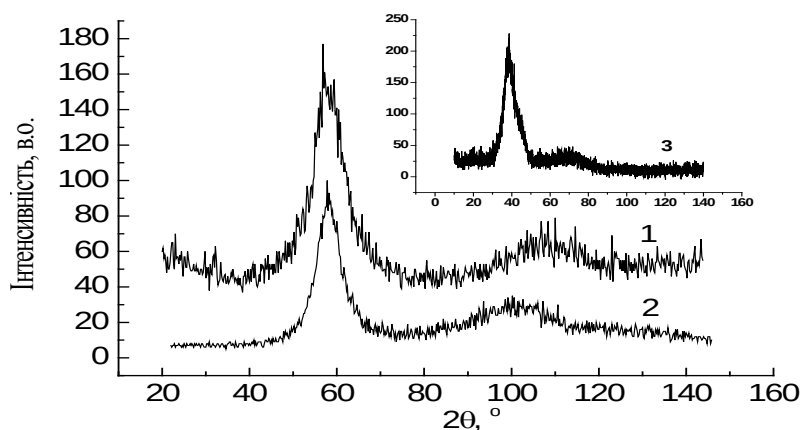


Рис. 1. Дифрактограми АМС: 1 – $\text{Fe}_{73,1}\text{Cu}_{1,0}\text{Nb}_{3,0}\text{Si}_{15,5}\text{B}_{7,4}$, 2 – $\text{Fe}_{78,5}\text{Ni}_{1,0}\text{Mo}_{0,5}\text{Si}_{6,0}\text{B}_{14,0}$, 3 – $\text{Al}_{87}\text{Y}_5\text{Ni}_8$.

Для плівкоутворення використано поліфункційні олігоперокси (ОП) на основі вінілацетату (ВА), 3-трет-бутилпероксі-3-фенілбутилметилметакрилату (ТБПФМ) та малеїнового ангідриду (МА) з різним молярним співвідношенням складових, тобто ВА:ТБПФМ:МА (40:20:40 та 45:15:45).

Для порівняння швидкості електрокаталітичного розкладу пероксидних груп на поверхнях АМС різного складу проведено аналогічне дослідження на платиновому електроді. Як відомо, платина є універсальним каталізатором, який використовують як стандарт для порівняння з новими матеріалами, що виявляють каталітичні властивості.

Кінетику розкладу поліфункціональних пероксидів досліджували методом циклічної вольтамперометрії в інтервалі потенціалів розкладу $-\text{O}-\text{O}-$ груп $-(1,4-1,5)$ В. Двоступеневі вольтамперограми описують відновлення пероксидної групи в різних конформаційних станах. При низьких концентраціях ОП імовірність існування $-\text{O}-\text{O}-$ груп на межі фаз у різних конформаціях зменшується, внаслідок чого вольтамперограми спрощуються. У зв'язку з цим використовували для дослідження розчини ОП з концентрацією 0,04 осн.моль/л, за якої немає ефектів реорганізації адсорбційних шарів.

У табл. 1 наведено результати дослідження швидкості розкладу пероксидних груп на електродних поверхнях різної природи.

Значення констант швидкості катодної (k_k) та анодної (k_a) реакцій на АМС на основі заліза $\text{Fe}_{78,5}\text{Ni}_{1,0}\text{Mo}_{0,5}\text{Si}_{6,0}\text{B}_{14,0}$ та $\text{Fe}_{73,1}\text{Cu}_{1,0}\text{Nb}_{3,0}\text{Si}_{15,5}\text{B}_{7,4}$ (табл. 1) свідчать про їхню вищу каталітичну здатність порівняно з платиною. АМС на основі алюмінію в процесі розкладу $-\text{O}-\text{O}-$ груп олігопероксиду дещо менш активні ($\text{Pt} \rightarrow \text{Pt}^{2+} = -0,963$ В; $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} = -0,441$ В; $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} = -0,771$ В; $\text{Al} \rightarrow \text{Al}^{3+} = -1,700$ В). На активніших металевих поверхнях, особливо на оксидних шарах, простежуються хемо-

сорбційні явища, що супроводжують електрокаталіз. У випадку ВА:ТБПФМ:МА малеїновий ангідрид у водному середовищі легко гідролізує, генеруючи кислотні залишки з високою спорідненістю до поверхні електрода, виявляючи хемосорбційні властивості. Збільшення молярного вмісту малеїнового ангідриду в зразку олігопероксиду від 40 до 45 мол. % зумовлює прискорення катодного й анодного процесів, що, очевидно, пов'язане з концентруванням субстрату на поверхні електрода.

Таблиця 1

Константи швидкості електрокаталітичного відновлення (k_k) та окиснення (k_a) ОП (С_{оп} = 0,04 осн.моль/л) з різним співвідношенням компонентів на електродах різної природи (Т = 293±1 К)

ОП ВА:ТБПФМ:МА	$k \cdot 10^2, \text{с}^{-1}$	Pt	Al ₈₇ Y ₅ Ni ₈	Fe _{78,5} Ni _{1,0} Mo _{0,5} Si _{6,0} B _{14,0}	Fe _{73,1} Cu _{1,0} Nb _{3,0} Si _{15,5} B _{7,4}
40:20:40	k_k	6,68	6,22	7,91	7,32
	k_a	7,00	6,85	7,90	9,40
45:10:45	k_k	7,39	7,00	8,56	9,81
	k_a	8,40	7,58	7,98	10,4

Активация каталитической дѣи аморфных металевих катализаторів попередньою термообробкою

Для оптимізації електрокаталітичної активності поверхні аморфних металевих сплавів (АМС) має значення не тільки елементний склад електрода, але і його структурний рівень [7]. Дослідження активності в процесі виділення водню на Fe_{78,5}Ni_{1,0}Mo_{0,5}Si_{6,0}B_{14,0} електроді проводили методами вольтамперометрії в потенціодинамічному режимі та електрохімічної імпедансної спектроскопії (ЕІС).

Реакція виділення водню з води багатоступенева і, відповідно, ступені відрізняються за енерговитратами (рис. 2).

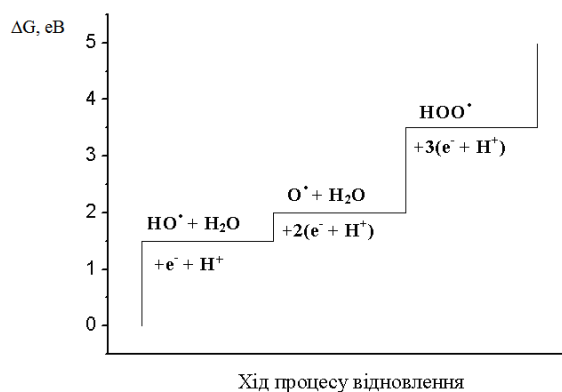


Рис. 2. Схема процесу електрохімічного виділення водню.

Наноструктурування аморфного сплаву Fe_{78,5}Ni_{1,0}Mo_{0,5}Si_{6,0}B_{14,0} у процесі термообробки реєстрували методом диференціальної скануючої калориметрії і визначили температурний інтервал термообробки від 298 до 723 К. Радіус першої коорди-

наційної сфери (r_1) та область когерентного розсіяння (L) відпалених зразків АМС визначали методом рентгенівської дифрактометрії [10].

Максимальні значення струмів відновлення i_{max} свідчать про найвищий вихід водню на відпалених зразках в інтервалі (523–623) К при потенціалах $-(1,023-1,028)$ В. Поступове нагрівання зразка АМС в інтервалі (523–623) К підвищує його активність у процесі виділення водню в 2,6–2,8 раза, що пов'язано з величиною нанокристалів різних фаз, які утворюються внаслідок структурування аморфного сплаву. Подальше підвищення температури відпалювання приводить до зниження активності каталізатора (табл. 2, рис. 3).

Таблиця 2

Вплив термообробки на структурування та електрокаталітичну активність АМС $\text{Fe}_{78,5}\text{Ni}_{1,0}\text{Mo}_{0,5}\text{Si}_{6,0}\text{B}_{14,0}$ у процесі виділення водню з 5,0 М водного розчину NaOH

$T_{\text{відпалювання}},$ К	$r_1,$ нм	$L,$ нм	$-E,$ В	$i_{max} \cdot 10^4,$ А/см ²	n^*
298	0,253	1,8	1,09	3,2	–
323	0,254	1,7	1,08	4,3	1,3
423	0,257	2,4	1,01	6,2	1,9
523	0,258	2,7	1,02	8,8	2,8
623	0,256	2,6	1,03	8,3	2,6
723	0,249	2,0	1,23	4,6	1,4

$$n^* = i_T / i_{T=298}$$

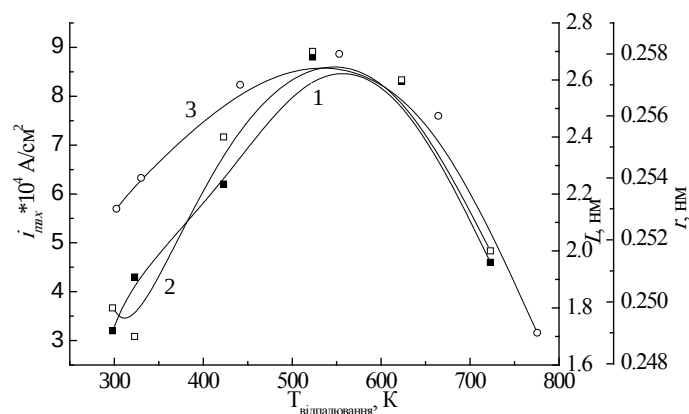


Рис. 3. Кореляція між структурними (r_1 (1), L (2)) параметрами та каталітичним струмом i_{max} (3) виділення водню на поверхні АМС $\text{Fe}_{78,5}\text{Ni}_{1,0}\text{Mo}_{0,5}\text{Si}_{6,0}\text{B}_{14,0}$ при різних температурах відпалювання зразка.

Результати ЕІС вимірів (ємність C_{dl} , шершавість R_f) свідчать про розпушеність оксидно-гідроксидного шару в інтервалі зовнішніх потенціалів $-(1,05 \div 1,00)$ В, що зумовлює проникнення лужного розчину до каталітичної поверхні електрода (табл. 3).

Порівняння результатів структурного аналізу відпалених зразків $\text{Fe}_{78,5}\text{Ni}_{1,0}\text{Mo}_{0,5}\text{Si}_{6,0}\text{B}_{14,0}$ з параметрами електрохімічної оцінки методами вольтамперометрії та електрохімічної імпедансної спектроскопії, визначено оптимальний інтервал виділення водню на наноструктурних зразках при їхньому відпалюванні в температурному інтервалі (523–623) К і потенціалі $-(1,02-1,03)$ В.

Таблиця 3

Вплив зовнішнього потенціалу ($E_{\text{зовн.}}$) на характеристики поверхневих шарів АМС $\text{Fe}_{78,5}\text{Ni}_{1,0}\text{Mo}_{0,5}\text{Si}_{6,0}\text{B}_{14,0}$ у 5 М водному розчині NaOH

$-E_{\text{зовн.}}, \text{В}$	1,15	1,10	1,05	1,02	1,00	0,95
R_f	5,79	5,99	8,00	12,3	10,0	6,80
$C_{dl} \cdot 10^5, \text{Ф/см}^2$	11,8	11,9	16,6	24,7	20,1	13,6

Висновки

1. Досліджено електрокаталітичну здатність аморфних металевих сплавів $\text{Fe}_{78,5}\text{Ni}_{1,0}\text{Mo}_{0,5}\text{Si}_{6,0}\text{B}_{14,0}$, $\text{Fe}_{73,1}\text{Cu}_{1,0}\text{Nb}_{3,0}\text{Si}_{15,5}\text{B}_{7,4}$ та $\text{Al}_{87}\text{Y}_5\text{Ni}_8$ у процесі розкладу олігопероксидних –O–O– груп.
2. Виявлено кореляцію між структурними параметрами та електрокаталітичними струмами виділення водню у випадку АМС електродів $\text{Fe}_{73,1}\text{Cu}_{1,0}\text{Nb}_{3,0}\text{Si}_{15,5}\text{B}_{7,4}$, попередньо відпалених в інтервалі 300–750 К.
3. Аморфні металеві електроди на основі заліза $\text{Fe}_{78,5}\text{Ni}_{1,0}\text{Mo}_{0,5}\text{Si}_{6,0}\text{B}_{14,0}$ та $\text{Fe}_{73,1}\text{Cu}_{1,0}\text{Nb}_{3,0}\text{Si}_{15,5}\text{B}_{7,4}$ виявляють дещо вищу електрокаталітичну активність у процесі дисоціації –O–O– групи поліфункційних олігопероксидів порівняно з Pt, що пов'язано з додатковим впливом хемосорбції на їхніх окиснених поверхнях.
4. У випадку АМС на основі алюмінію $\text{Al}_{87}\text{Y}_5\text{Ni}_8$ простежується нижча каталітична активність, що може бути пов'язане з надто щільним блокуванням металевої поверхні окисно-гідроксидними шарами.

ЛІТЕРАТУРА

1. Podlovchenko B.I., Kolyadko E.A. A correlation between the changes in total charge and open circuit potential of a hydrogen electrode during the adsorption of neutral particles and the formation of adatoms from ions // J. Electroanal. Chem. – 2001. – Vol. 506. – P. 11–21.
2. Сэттерфильд Ч. Практический курс гетерогенного катализа. – М.: Наука, 1984. – 320 с.
3. Marc T.M., Coper, Lege J.-M., Contancoom C., Lamy C. Fuel Cell Catalysis // A. Surface. – 2008. – P. 159–207, 405–505.
4. Багоцкий В.С. Проблемы электрокатализа. – М.: Наука, 1980. – 356 с.
5. Ковбуз М.А., Герцик О.М., Бойчишин Л.М. Каталитически активные электроды в окислительно-восстановительных процессах олигомерных пероксидов // Электрохимия. – 2011. – Т.47, №10. – С. 1276–1280.
6. Воробець В.С., Колбасов Г.Я., Кучірка В.І., Блінкова Л.В. Синтез та електрокаталітичні властивості електродів на основі плівок TiO_2 для сенсора кисню // Наук. зап. НаУКМА. – 2011. – Вип. 18. – С. 54–57.
7. Савикова Е. Р. Размерные и структурные эффекты в электрокатализе: Дис. д.х.н.: Спец. 02.00.15. – Новосибирск. 2005. – 285 с.

8. Герцик О.М., Ковбуз М.О., Бойчишин Л.М., Пандяк Н.Л. Електрохімічне окиснення аморфних металевих сплавів Al-ПМ-РЗМ // Вопр. хим. и хим. технол. - 2011. - №4 (1). - С.126–129.
9. Герцик О.М., Ковбуз М.О., Бойчишин Л.М. Конформаційні особливості поліфункціональних олігопероксидів на межі фаз різної природи // Хім. фіз. технол. Поверхні. - 2011. - Т.2, №3. - С.266–270.
10. Petkov V. RAD, a program for analysis of X-ray diffraction data from amorphous materials for personal computers // J. Appl. Cryst. - 1989. - Vol. 22. - P. 387–389.

SUMMARY

Myroslava KOVBUZ, Oksana HERTSYK, Lidia BOJCHYSHYN, Bogdan KOTUR

ELECTROCATALYTIC PROPERTIES OF THE AMORPHOUS METALLIC ALLOYS BASED ON IRON AND ALUMINIUM

*Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla & Mefodiya Str. 6, 79005 Lviv, Ukraine
e-mail: o_hertsyk@yahoo.com*

Electrocatalytic elimination of oligoperoxide –O–O– groups on the surface of $\text{Fe}_{73,1}\text{Cu}_{1,0}\text{Nb}_{3,0}\text{Si}_{15,5}\text{B}_{7,4}$, $\text{Fe}_{78,5}\text{Ni}_{1,0}\text{Mo}_{0,5}\text{Si}_{6,0}\text{B}_{14,0}$ and $\text{Al}_{87}\text{Y}_5\text{Ni}_8$ electrodes has been investigated by the electrochemical methods (cyclic voltamperometry, electrochemical impedance spectroscopy). Amorphous alloys showed catalytic activity parameters similar to the platinum electrode $\text{Al}_{87}\text{Y}_5\text{Ni}_8 < \text{Pt} < \text{Fe}_{78,5}\text{Ni}_{1,0}\text{Mo}_{0,5}\text{Si}_{6,0}\text{B}_{14,0} < \text{Fe}_{73,1}\text{Cu}_{1,0}\text{Nb}_{3,0}\text{Si}_{15,5}\text{B}_{7,4}$. This feature of the amorphous alloys can be explained by their different structural degree and by their multicomponent composition the latter is one of the important factors of the catalytic activity of solids.

Keywords: electrocatalysis, amorphous metallic alloys, iron alloys, aluminium alloys.

РЕЗЮМЕ

Мирослава КОВБУЗ, Оксана ГЕРЦИК, Лідія БОЙЧИШИН, Богдан КОТУР

ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АМОРФНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА И АЛЮМИНИЯ

*Львовский национальный университет имени Ивана Франка,
ул. Кирилла и Мефодия, 6, 79005 Львов, Украина
e-mail: o_hertsyk@yahoo.com*

Электрохимическими методами (циклической вольтамперометрии, электрохимической импедансной спектроскопии) исследовано электрокаталитическое разложение олигопероксидных –O–O– групп на поверхности электродов из аморфных металлических сплавов $\text{Fe}_{73,1}\text{Cu}_{1,0}\text{Nb}_{3,0}\text{Si}_{15,5}\text{B}_{7,4}$, $\text{Fe}_{78,5}\text{Ni}_{1,0}\text{Mo}_{0,5}\text{Si}_{6,0}\text{B}_{14,0}$ и $\text{Al}_{87}\text{Y}_5\text{Ni}_8$. Аморфные сплавы проявляют каталитическую активность близкую к платине: $\text{Al}_{87}\text{Y}_5\text{Ni}_8 < \text{Pt} < \text{Fe}_{78,5}\text{Ni}_{1,0}\text{Mo}_{0,5}\text{Si}_{6,0}\text{B}_{14,0} < \text{Fe}_{73,1}\text{Cu}_{1,0}\text{Nb}_{3,0}\text{Si}_{15,5}\text{B}_{7,4}$. Эту особенность аморфных сплавов можно объяснить не только их разной степенью структурирования, но и химической многокомпонентностью, которая является одним из важнейших факторов каталитической активности.

Ключевые слова: электрокатализ, аморфные металлические сплавы, сплавы железа, сплавы алюминия.

Стаття надійшла 08.09.2012.
Після доопрацювання 09.10.2012.
Прийнята до друку 20.02.2013.

УДК 543.54-39

Василь ЗИНЧУК

ФОТОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ПЕРОКСОМОНОСУЛЬФАТНОЇ КИСЛОТИ ТА НІТРИТУ ЗА ЇХНЬОЇ СУМІСНОЇ ПРИСУТНОСТІ

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна,
e-mail: svitbag@mail.ru*

Вивчено умови перебігу реакції окиснення іонів Г пероксомоносульфатною кислотою та нітритом. З'ясовано і розроблено методику фотометричного визначення пероксокислоти та нітриту за їхньої сумісної присутності.

Ключові слова: фотометрія, пероксомоносульфатна кислота, кінетика.

Кількісний аналіз малих концентрацій двох різних окиснювачів за їхньої сумісної присутності є досить складним завданням, яке ще ускладнюється за малої різниці редокс-потенціалів цих окиснювачів.

На завдання визначення малих концентрацій пероксомоносульфатної кислоти в присутності нітриту ми натрапили під час дослідження реакції окиснення амоніаку пероксомоносульфатом. Реакція є прикладом складного процесу з багатьма проміжними стадіями, кінцевим продуктом якого виявлено нітрит-аніон [1]. Вивчення механізму цієї реакції з метою застосування її для каталітичного та хемілюмінесцентного визначення перехідних металів – Co, Cu, Ni потребує контролю вмістів пероксокислоти та нітриту під час реакції.

Мета нашої праці – дослідити умови та розробити методики фотометричного визначення малих вмістів пероксомоносульфатної кислоти та нітриту за їхньої сумісної присутності.

Для визначення пероксокислоти вибрали йодометричний метод у фотометричному варіанті, який зарекомендував себе як високочутливий і задовільної точності [2].

Ми вперше застосували цей метод і для визначення нітриту, який поступається за чутливістю визначенню пероксокислоти.

Матеріали та методи дослідження. Пероксомоносульфатну кислоту (ПМСК) синтезували за методикою [3] з деякими уточненнями. Ми використовували вихідні 10^{-2} – 10^{-3} М водні розчини ПМСК, які розводили водою до робочих 10^{-4} – 10^{-5} М. Їхню концентрацію контролювали йодометричним методом у фотометричному варіанті за поглинанням I_3^- -іонів [2]. Розчин $NaNO_2$ готували з наважки препарату. Оптичну густину розчинів I_3^- вимірювали на спектроколориметрі Spekol-11 при

$\lambda = 350$ нм у кюветах з товщиною поглинального шару $\ell = 10$ мм. Значення рН контролювали на йонімірі ЭВ-74 зі скляним індикаторним електродом і хлоридо-срібним електродом порівняння. Використовували реагенти марок “хч” та “чда”.

Результати дослідження та їхні обговорення. В широких межах рН (0,0–7,0) ПМСК миттєво витискує I_2 з розчину KI, тоді як швидкість реакції Г з нітритом суттєво залежить від кислотності середовища: вона різко зростає з кислотністю (домінування молекулярної форми HNO_2 $pK_a = 3,16$, $E_{HNO_2/NO}^\circ = 0,98$ В) і зменшується з підвищенням рН внаслідок зростання концентрації йона NO_2^- [4].

З погляду чутливості визначення нітриту треба проводити в кислому середовищі, хоча такі умови неприйнятні у зв’язку зі зменшенням різниці в окиснювальній здатності пероксокислоти та нітриту, що не сприяє селективності визначення нітриту в присутності ПМСК. Крім того, в кислому середовищі суттєвою є холоста проба, зумовлена конкуруючою реакцією окиснення Г розчиненим киснем, сигнал від якої зростає зі збільшенням кислотності.

У нейтральному та слабколужному середовищі окиснювальна здатність нітриту стосовно Г зникає, а при визначенні ПМСК можлива реакція диспропорціонування



Експериментально виявили, що оптимальним може бути рН = 4,0 (0,02 М біфталат калію), при якому є значна різниця у швидкості окиснення Г пероксокислотою і нітритом, що дає змогу контролювати вміст кожного з окиснювачів окремо, а також за сумісної їхньої присутності.

У вибраних умовах робочі межі такі: $2 \cdot 10^{-6} - 2,4 \cdot 10^{-5}$ М (0,05–0,60 мкМ/25,0 мл) ПМСК та $4,4 \cdot 10^{-5} - 4,4 \cdot 10^{-4}$ М (1,1–11,0 мкМ/25,0 мл) нітриту.

Зауважимо, що при рН = 4,0 ми не зафіксували помітної взаємодії між ПМСК і нітритом упродовж 30 хв, а послідовність змішування реагентів не впливала на кінцевий результат, тому вибраною була така послідовність виконання аналізу: до розчину ПМСК, нітриту, чи їхньої суміші додавали буферний розчин і розчин KI.

Далі подаємо методики йодометричного визначення у фотометричному варіанті окремо ПМСК, нітриту, а також їх за сумісної присутності.

Визначення ПМСК. До розчину ПМСК в мірній колбі місткістю 25,0 мл додавали 5,0 мл 0,1 М біфталатного буферного розчину, воду до 20 мл і при перемішуванні 2,0 мл 10 % розчину KI. Доливали воду до позначки, перемішували та фотометрували розчин I_3^- навпроти води. Обов’язково контролювали значення оптичної густини А для холостого розчину (буферна суміш + KI), яке враховували для побудови градувального графіка та контрольних вимірюваннях. Вміст ПМСК розраховували за градувальним графіком, який є прямою у зазначених межах концентрацій ПМСК і описується рівнянням $A = -0,003 + 0,890 m_i$, де m_i – вміст ПМСК мкМ/25,0 мл.

Вміст ПМСК можна знайти і способом порівняння оптичних густин досліджуваного і близьким за концентрацією стандартного розчинів.

Для перевірки правильності визначення ПМСК використали спосіб “введено – знайдено” (табл. 1).

Нижня межа визначуваних вмістів (C_n), оцінена за [5], становить близько 0,01 мкМ/25,0 мл ($4,0 \cdot 10^{-7}$ М).

Визначення нітриту. До розчину нітриту в мірній колбі місткістю 25,0 мл додавали 5,0 мл 0,1 М біфталатного буферного розчину, воду і 2,0 мл 10% розчину

KI, фіксуючи початок реакції. Доливали воду до позначки, перемішували та вимірювали значення A кожні 30 с упродовж 3,0–3,5 хв навпроти води. Будували залежність $A-t$, хв, яка є прямою, екстраполюючи її на $t=0$ (рис. 1).

Таблиця 1

Результати визначення вмісту ПМСК, мкМ/25,0 мл та їхнє статистичне опрацювання ($n=4$, $P=0,95$)

Введено ПМСК	Знайдено ПМСК	S_x	S_r , %
0,082	0,081	$3,2 \cdot 10^{-3}$	3,9
0,205	0,208	$6,7 \cdot 10^{-3}$	3,3
0,328	0,330	$5,3 \cdot 10^{-3}$	1,6

Мірою вмісту нітриту є значення A за 3 хв (A_3) за різницею $A_3 - A_{t=0}$; $A_{t=0}$ є сумою значення A холостої проби та незначного поглинання нітриту (сума $\text{HNO}_2 + \text{NO}_2^-$) при $\lambda = 350$ нм до початку реакції. Його величину треба знайти окремо, побудувавши залежність $A-t$ для нітриту при $\lambda = 350$ нм і враховувати при визначенні ПМСК (див. далі).

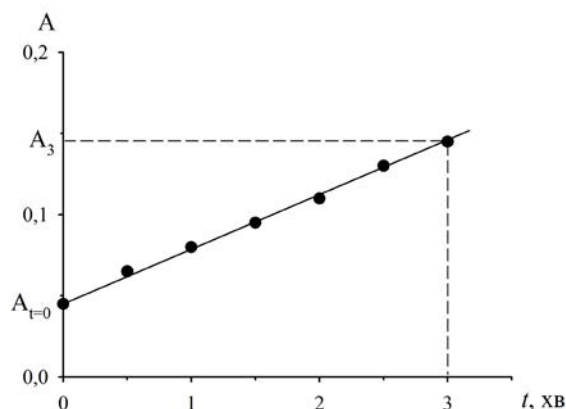


Рис. 1. Залежність $A-t$, хв. 4,31 мкМ нітриту/25,0 мл, $pH = 4,0$.

Вміст нітриту знаходили за рівнянням градувального графіка, що набув вигляду $A = -0,0225 m$, або способом порівняння.

У табл. 2 наведені дані контрольних вимірювань способом “введено–знайдено”. За оцінкою [5] $C_n \sim 20$ мкМ/25,0 мл ($2 \cdot 10^{-6}$ М).

Визначення ПМСК і нітриту за їхньої сумісної присутності. Послідовність роботи аналогічна до попередньої. Після вимірювання A упродовж 3 хв будували залежність $A-t$, хв (рис. 2). Екстраполяція прямої на вісь ординат при $t = 0$ дає значення A , що відповідає сумі вмісту ПМСК, поглинанню нітриту при $t = 0$ та холостого дослід. Поглинання нітриту визначали окремо з залежності $A-m_{\text{нітриту}}$ та його орієнтовного вмісту (рис. 2). Для свіжовиготовленого розчину KI складова холостого дослід на фоні біфталату є несуттєвою. Для певності її оцінювали на початку експерименту.

Таблиця 2

Результати визначення вмісту нітриту, мкМ/25,0 мл та їхнє статистичне опрацювання ($n=5$, $P=0,95$)

Введено нітриту	Знайдено нітриту	S_x	$S_{r\%}$
2,18	2,24	0,054	2,4
7,63	7,71	0,027	0,4

Отримавши суму складових ($A_{t=0}$) за різницею $A'_3 - A_{t=0}$ та відповідним рівнянням градувального графіка чи способом порівняння, знаходили вміст ПМСК.

Вміст нітриту знаходили за різницею $A''_3 - A'_3$ і рівнянням градувального графіка чи способом порівняння.

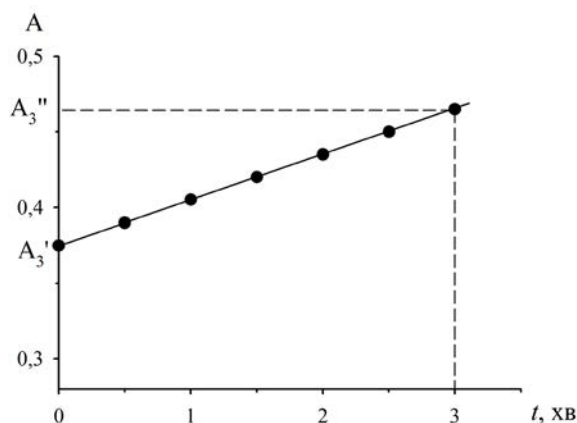


Рис. 2. Залежність $A - t$, хв. 0,363 мкМ ПМСК/25,0 мл і 4,31 мкМ нітриту/25,0 мл, $pH = 4,0$.

Дані контрольних визначень для перевірки правильності подано в табл. 3.

Таблиця 3

Результати аналізу сумішей ПМСК+нітрит та їхнє статистичне опрацювання ($n = 4$, $P = 0,95$)

Введено, мкМ/25,0 мл		Знайдено, мкМ/25,0 мл		S_x		$S_{r\%}$	
ПМСК	нітрит	ПМСК	нітрит	ПМСК	нітрит	ПМСК	нітрит
0,082	4,36	0,082	4,42	0,016	0,17	7,3	3,9
0,381	8,72	0,376	8,90	0,010	0,26	2,6	3,0

Дані таблиці свідчать про можливість фотометричного визначення ПМСК і нітриту за їхньої сумісної присутності за поглинанням I_3^- . Похибка сумісного визначення обох компонентів перебуває в межах допустимої у методі фотометрії.

Висновки. Фотометричним методом вивчені умови перебігу реакції окиснення йонів Г пероксомоносульфатною кислотою та нітритом. За максимальної різниці у швидкості реакції розроблено методику фотометричного визначення пероксокислоти та нітриту за їхньої сумісної присутності з нижньою межею визначення (C_n) $4,0 \cdot 10^{-7}$ М і $2,0 \cdot 10^{-6}$ М відповідно.

ЛІТЕРАТУРА

1. Зінчук В., Григорська О. Реакція розкладання пероксимоносультатної кислоти в аміачному середовищі та використання її в аналізі // Вісн. Львів. ун-ту. Серія хім. – 2010. – Вип. 51. – С. 147–150.
2. Зінчук В., Могитич С. Фотометричне визначення пероксимоносультатної кислоти в присутності інших пероксидів // Праці НТШ. Хемія і біохемія. – 2005. – Т. XV. – С. 35–39.
3. Перекись водорода и перекисные соединения / Под ред. Позина М. Е. – М.: ГХИ, 1951.
4. Лурье Ю. Справочник по аналитической химии. – М., 1979.
5. Доерфель К. Статистика в аналитической химии. – М., 1969.

SUMMARY

Vasyl' ZINCHUK

SIMULTANEOUS PHOTOMETRIC DETERMINATION OF PEROXOMONOSULFURIC ACID AND NITRITE

¹Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla & Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine
e-mail: svitbag@mail.ru

The conditions of oxidation reaction Γ ions with peroxomonosulfuric acid and nitrite were studied. The method of simultaneous photometric determination of peroxomonosulfuric acid and nitrite was elaborated.

Keywords: photometry, peroxomonosulphuric acid, kinetics.

РЕЗЮМЕ

Василий ЗИНЧУК

ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЕРОКСОМОНОСЕРНОЙ КИСЛОТЫ И НИТРИТА ПРИ ИХ СОВМЕСТНОМ ПРИСУТСТВИИ

Львовский национальный университет имени Ивана Франко,
ул. Кирилла и Мефодия, 6, 79005 Львов, Украина
e-mail: svitbag@mail.ru

Изучено условия протекания реакции окисления ионов Γ пероксимоносерной кислотой и нитритом. Показана возможность и разработана методика фотометрического определения пероксиокислоты и нитрита при их совместном присутствии.

Ключевые слова: фотометрия, пероксимоносерная кислота, кинетика.

Надійшла 01.06.2012.
Після доопрацювання 21.11.2012.
Прийнята до друку 20.02.2013.

УДК 541.120013 + 311.16

**Роман МАКІТРА¹, Володимир РОГОВИК², Галина МІДЯНА¹,
Олена ПАЛЬЧИКОВА³**

ЗАЛЕЖНІСТЬ ХРОМАТОГРАФІЧНИХ ОБ'ЄМІВ ЗАТРИМУВАНИХ РЕЧОВИН ВІД ЇХНІХ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ХАРАКТЕРИСТИК

¹Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка НАН України,
вул. Наукова, 3а, 79053 Львів, Україна

²Львівський національний медичний університет імені Данила Галицького,
вул. Пекарська, 69, 79010 Львів, Україна
e-mail: rohovuk@ukr.net

³Інститут геології та геохімії горючих копалин НАН України,
вул. Наукова, 3а, 79053 Львів, Україна

За допомогою розширеного рівняння типу Коппеля-Пальма розглянуто дані за об'ємами затримування понад 60 речовин різної природи на хроматографічних колонках зі стаціонарними фазами типу карбоваксу. З'ясовано, що ці дані можуть бути адекватно узагальнені лінійними багатопараметровими рівняннями, які враховують полярність, поляризованість та ентальпію випаровування речовин, оскільки цей останній чинник є визначальним. Водночас параметри здатності речовин до кислотно-основних взаємодій є незначними.

Ключові слова: рівняння Коппеля-Пальма, багатопараметрові рівняння, об'єм затримування речовин, хроматографічне розділення.

Хроматографічні методи аналізу активно використовують в наукових дослідженнях і в промисловості; проте дотепер немає потрібних узгоджень хроматографічних характеристик речовин, передусім їхніх об'ємів затримування з фізико-хімічними характеристиками адсорбатів. Відомі праці в цій галузі мають або лише якісний характер або можуть застосовуватися лише для сполук близької природи, особливо в гомологічних рядах [1]. Загалом неможливо кількісно пов'язати об'єм затримування речовин з яким – небудь одним параметром, що зумовлено складним характером процесів, які відбуваються в хроматографічній колонці між стаціонарною фазою та сорбентом.

Нещодавно М. Абрагам і співробітники запропонували розглядати цей процес з погляду принципу лінійності вільних енергій, згідно з яким показники поведінки розчиненої речовини (константи швидкості реакції, спектральні характеристики,

розчинність та інше) визначаються як сумарна зміна вільної енергії внаслідок енергетичних ефектів різних сольватаційних процесів

$$\Delta G = \Sigma \Delta g_i. \quad (1)$$

Однак використовувані в працях Абрагама [2, 3] характеристики розчинників одержано переважно за допомогою різних адитивних схем, а ефекти полярності та поляризованості розчинників в них не розділені, а об'єднані одним параметром біполярності π^x , хоча вплив тих характеристик на різні сорбати може бути різним. Отже, не дивно, що в пізніших працях автори ввели в розрахунки деякі поправкові коефіцієнти.

Тому доцільною була спроба описати залежність хроматографічних об'ємів затримання V_R речовин від їхніх властивостей за допомогою розширеного рівняння Коппеля-Пальма (2), яке виявилось ефективним для узагальнення впливу розчинників на розчинність речовин, їхній розподіл між двома фазами та інші процеси [4]:

$$\lg X = a_0 + a_1 f(n^2) + a_2 f(\epsilon) + a_3 B + a_4 E_T + a_5 \delta^2 + a_6 V_m, \quad (2)$$

де X – це визначувана величина, члени з $f(n^2)$ і $f(\epsilon)$ визначають поляризованість і полярність розчинників, від яких залежить їхня здатність до неспецифічної сольватації; B – основність за Пальмом; E_T – електрофільність за Райхардтом характеризують здатність розчинників до специфічної (кисотно-основної) взаємодії, квадрат параметра розчинності Гільдебранда δ_n^2 пропорційний до енергії когезії розчинника; V_m – його мольний об'єм.

На підставі довідника [1] (149–160 стор.) для опрацювання ми використали дані з об'ємів затримання V_R 64 речовин різної природи на стаціонарній фазі карбовакс 20М при температурі 120°C (табл.); сорбент нанесений в кількості 25% на носій – целіт. Згідно з характеристикою, яку подали в [1], це поліетиленгліколь з молекулярною масою в границях 15000–20000 а. о. м. з нижньою температурою плавлення 80 і верхньою 250 °С. Отож, фаза вміщає 250–300 індивідуальних ланок мономера та відповідну кількість атомів кисню, тому її можна розглядати, як електронно-донорну стосовно електрон акцепторних сорбатів (кислоти, хлороформ) і нейтральна до інших.

Тому, що в хроматографічній колонці об'єм V_R і час затримання речовин визначають легкість їхньої десорбції з стаціонарної фази, яка пов'язана з їхньою ентальпією випаровування $\Delta H_{\text{вип.}}$, а член з δ^2 , який характеризує самоасоціацію рідин, у цьому випадку незначний, то ми його замінили у рівнянні (2) величиною $\Delta H_{\text{вип.}}$. Подальші обчислення виконували за рівнянням (3)

$$\lg V_R = a_0 + a_1 f(n^2) + a_2 f(\epsilon) + a_3 B + a_4 E_T + a_5 \Delta H_{\text{вип.}} + a_6 V_m. \quad (3)$$

Зауважимо, що в [5] виявили можливість застосування принципу ЛВЕ при розгляді процесу адсорбції речовин на активованому вугіллі.

У табл. подано відповідні значення V_R , $\lg V_R$ та $\Delta H_{\text{вип.}}$; інші характеристики речовин брали з оглядів [6, 7]. Обчислення проводили згідно з рекомендаціями Групи з кореляційного аналізу в хімії при ІЮПАК [8]. Усі одержані рівняння були адекватними згідно з критерієм Стюдента для відповідної кількості точок r при степені надійності $\alpha \geq 0,95$.

Для узагальнення даних всіх 64 розчинників із табл. одержали вираз з величиною множинного коефіцієнта кореляції $R = 0,9417$, що дещо нижчий від рекомендованого в літературі [8] $R \geq 0,95$. Послідовне вилучення з розрахунків найбільш

неузгоджених даних для діоксану, *трет*-бутанолу та води дає змогу послідовно підвищити R до 0,9514, 0,9552 та 0,9585, відповідно.

Ентальпії випаровування речовин $\Delta H_{\text{вип.}}$, кДж/моль; експериментальні та розрахункові значення їхніх об'ємів затримування V_R на фазах карбовакс 20 М (I), карбовакс 6000 (II), касторвакс (III) і Citroflex A-4 (IV)

№	Сорбат	$\Delta H_{\text{вип.}}$	V_R (I)	$\lg V_R$		$\Delta \lg V_R$	V_R (II)	V_R (III)	V_R (IV)
				експ.	розн.				
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	n-Гексан	31,56	3,2	0,5051	0,7386	0,2335	3,1	11,2	27,7
2	n-Октан	41,49	9,9	0,9956	1,1941	0,1985	10,4	44,4	139
3	n-Декан	51,38	31,0	1,4914	1,5953	0,1039	31,6	165	675
4	n-Додекан	61,51	89,4	1,9513	1,9706	0,0193	90,8	578	3015
5	n-Тетрадекан	71,30	253	2,4031	2,3221	-0,0810	269	1991	-
6	n-Гексадекан	81,38	710	2,8513	2,6697	-0,1816	747	6400	-
7	Циклогексан	33,01	7,8	0,8921	1,1153	0,2232	8,2	22,3	53,9
8	Бензол	33,83	24,9	1,3962	1,5909	0,1947	25,9	31,4	115
9	Толуол	38,01	42,8	1,6314	1,7271	0,0957	47,2	58,5	256
10	o-Ксилол	43,43	96,0	1,9823	1,9637	-0,0186	97,2	141	684
11	m-Ксилол	42,65	77,6	1,8899	1,8716	-0,0183	77,9	114	554
12	p-Ксилол	42,40	75,0	1,8751	1,8433	-0,0318	76,0	116	549
13	Етилбензол	42,24	69,6	1,8426	1,8401	-0,0025	70,9	102	516
14	Дихлорметан	28,82	19,0	1,2788	1,2559	-0,0228	19,9	13,4	56,6
15	Хлороформ	31,28	32,0	1,5051	1,3613	-0,1438	33,3	27,5	118
16	Тетрахлор-метан	32,43	17,01	1,2330	1,3603	0,1273	16,8	26,8	87,0
17	Дихлоретан	35,16	42,8	1,6314	1,5857	-0,0458	46,0	32,9	163
18	Метанол	37,43	14,2	1,1523	0,9923	-0,1600	14,7	7,0	25,3
19	Етанол	42,32	16,9	1,2279	1,3531	0,1252	17,8	11,4	43,7
20	Пропанол-1	47,45	31,0	1,4914	1,6526	0,1612	32,3	23,9	101
21	Пропанол-2	45,39	16,0	1,2041	1,5380	0,3339	16,8	14,0	57,2
22	Бутанол-1	52,35	56,0	1,7482	1,8805	0,1323	58,8	50,3	239
23	Ізобутанол	50,82	41,5	0,6180	1,8016	1,1835	43,3	37,7	172
24	Бутанол-2	49,72	28,6	1,4564	1,7573	0,3010	30,0	29,4	128
25	Трет-Бутанол	46,49	13,8*	1,1399	1,6085	0,4686	14,5	16,1	65,1
26	Пентанол-1	57,02	100	2,0000	2,0770	0,0770	105	102	532
27	Ізопентанол	55,61	79,9	1,9095	2,0316	0,1291	84,1	86,7	409
28	Пентанол-2	54,21	48,7	1,6875	1,9606	0,2731	50,9	57,8	281
30	Ізогексанол	60,47	147	2,1673	2,4079	0,2405	151	161	934
31	Гептанол-1	66,81	304	2,4829	2,4538	-0,0291	324	395	-
32	Октанол-1	70,98	534	2,7275	2,6025	-0,1251	563	750	-
33	2-Етил-гексанол-1	69,80	379	2,5786	2,5425	-0,0361	384	518	-
34	Циклогексанол	62,01	238	2,3766	2,5483	0,1717	250	258	1315

Закінчення табл.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
35	Аліловий спирт	47,13	46,0	1,6628	1,8119	0,1492	48,6	25,5	120
36	2-Хлоретанол	49,20	198	2,2967	2,0544	-0,2422	223	89,3	458
37	Диетиловий етер	27,10	3,5	0,5441	0,6835	0,1395	3,6	6,7	20,0
38	Дипропіловий етер	32,26	8,5	0,9294	1,0761	0,1466	8,9	22,9	78,1
39	Дізопропіловий етер	44,97	4,3	0,6335	0,9135	0,2800	4,5	11,9	39,1
40	Дибутиловий етер	44,97	25,6	1,4082	1,4372	0,0290	26,2	84,9	368
41	Диаміловий етер	45,0	74,4	1,8716	1,4789	-0,3927	79,4	272	-
42	Дізоаміловий етер	44,70	43,7	1,6405	1,4632	-0,1773	49,1	167	869
43	Тетрагідро-піран	34,67	23,0	1,3617	1,3547	-0,0071	23,3	41,4	129
44	Тетрагідро-фуран	31,99	16,0	1,2041	1,2338	0,0297	16,4	24,2	74,5
45	Фуран	27,45	9,5	0,9777	1,0155	0,0378	9,6	8,1	32,3
46	Діоксан	38,60	45,7*	1,6599	1,3029	-0,3570	47,0	49,4	204
47	Диметокси-етан	36,39	19,5	1,2900	1,0791	-0,2109	20,2	26,4	107
48	Ацетон	30,99	10,9	1,0374	0,9787	-0,0587	11,4	10,2	84,2
49	Метилетил-кетон	34,79	18,0	1,2533	1,2120	-0,0432	18,6	20,7	16,4
50	Диетилкетон	38,52	28,0	1,4482	1,4083	-0,0388	28,6	38,0	129
51	2-Гексанон	43,14	49,3	1,6928	1,5932	-0,0997	50,0	75,0	376
52	Цикло-пентанон	42,72	92,8	1,9675	1,7912	-0,1763	98,4	102	460
53	Циклогексанон	45,06	166	2,2101	1,9639	-0,2562	174	209	977
54	Етилформіат	31,96	11,0	1,0414	0,9474	-0,0940	11,3	9,4	41,5
55	Метилацетат	32,29	11,4	1,0569	0,9347	-0,1222	11,4	10,3	44,5
56	Етилацетат	35,60	15,6	1,1931	1,1037	-0,0894	15,8	17,8	80,0
57	Пропілацетат	39,72	25,7	1,4099	1,2945	-0,1154	26,6	34,9	170
58	Бутилацетат	43,86	44,1	1,6444	1,4649	-0,1795	45,9	69,5	375
59	Амілацетат	48,0	79,3	1,8993	1,6397	-0,2596	82,0	132	774
60	Ізоамілацетат	46,70	61,1	1,7860	1,5866	-0,1954	61,0	106	581
61	Етилпропіонат	39,21	23,4	1,3692	1,2765	-0,0927	24,1	32,6	159
62	Вінілацетат	34,38	16,0	1,2041	1,0128	-0,1913	16,4	14,3	70,4
63	Метилакрилат	29,20	21,1	1,3243	1,1183	-0,2060	22,1	20,3	92,7
64	Вода	43,98	29,4	1,4683*	1,2522	-0,2162	30,6	6,1	27,3

Отож для остаточних розрахунків одержали рівняння (4):

$$\lg V_R = -4,5285 + (14,0394 \pm 1,4251) f(n^2) + (2,3127 \pm 0,4763) f(\epsilon) - (0,0142 \pm 0,0285) \cdot 10^{-3} B + (0,0132 \pm 0,0111) E_T + (0,0155 \pm 0,0063) \Delta H_{\text{вип.}} + (0,0050 \pm 0,0017) V_M$$

$$F = 101,67 \text{ (при } f1-54, f2-6) \quad (4)$$

з $R = 0,9585$ та середньоквадратичною похибкою $s \pm 0,1483$.

Тільки низькі значення парних коефіцієнтів кореляції r між $\lg V_R$ та поодинокими параметрами рівняння (4) (максимальні для $\Delta H_{\text{вип.}}$ $r = 0,845$ та $f(n^2)$ $r = 0,523$) не дають змоги визначити значущість поодиноких членів рівняння. Однак великі стандартні відхилення деяких коефіцієнтів регресії (наприклад, для B воно більше від самої величини коефіцієнта) свідчать про незначущість або низьку значущість деяких чинників. Тому згідно з рекомендаціями [8] проведено почергове вилучення з розгляду поодиноких членів рівняння (4) з кожноразовим обчисленням R рівнянь з меншою кількістю членів. Отже, виявлено незначущість члена $f(B)$ – для п'ятипараметрового рівняння R становить 0,9583 та низьку значущість E_T – для чотиріпараметрового рівняння без $f(B)$ та $f(E_T)$ $R = 0,9573$.

Подальше вилучення якого-небудь із чотирьох залишкових членів зводить до небажано низьких значень $R < 0,95$. Досить малозначущим виявляється вплив мольного об'єму V_M – при його вилученні $R = 0,9486$. Вилучення інших членів приводить до виразів з $R \approx 0,90$.

Отже, одержано трипараметрове рівняння (5), яке адекватно пов'язує об'єм затримування сорбатів з їхньою здатністю до неспецифічної сольватації та ентальпією випаровування

$$\lg V_R = -3,0621 + (11,2885 \pm 1,1442) f(n^2) + (1,2786 \pm 0,2386) f(\epsilon) + (0,0310 \pm 0,0018) \Delta H_{\text{вип.}}$$

$$F = 19,20 \text{ (при } f1-60, f2-7) \quad (5)$$

$$R = 0,9486, s = \pm 0,1646.$$

У табл. подано значення $\lg V_R$, розраховані за рівнянням (5) та їхнє відхилення від експерименту $\Delta \lg V_R$. Як бачимо, ці відхилення переважно менші від стандартної похибки $s = \pm 0,1646$, і навіть в тих випадках, коли вони більші (гексан, ізопропанол, ізогексанол, хлоретанол, ізопропіловий етер, аліловий етер, амілацетат, метилакрилат), проте не перевищують $\pm 2s$. Очевидно, відхилення для вилучених з розрахунків діоксану, води та *трет*-бутанолу більші.

Як видно з рівняння (5), об'єм і час затримування визначають і зростають внаслідок неспецифічної взаємодії молекул сорбату з полімерною фазою передусім з затратою енергії на їхнє випаровування. Водночас незначущість у процесі десорбції фактора специфічної взаємодії зрозуміла – при досить високій температурі колонки 120 °C сила специфічних зв'язків, у тім числі і водневих, суттєво послаблюється.

Запропонований підхід узагальнення даних по V_R виявився ефективним і у випадку інших електронодонорних фаз, а саме карбоваксу 6000 при 120 °C (II), касторваксу (III) та Citroflex A-4 (IV) на целіті. Відповідні вихідні дані по V_R на цих фазах подано в табл., а одержані узагальнюючі шестипараметрові, а також спрощені рівняння подано нижче. Як і в попередньому випадку, для усіх 64 розчинників R має недостатньо високе значення 0,9406; однак після вилучення з розрахунку даних для діоксану, *трет*-бутилу та вінілацетату одержано адекватне рівняння (6).

Фаза II (карбовакс 6000)

$$\lg V_R = -4,969 + (14,4039 \pm 1,4343) f(n^2) + (2,44534 \pm 0,4940) f(\epsilon) - \\ - (0,0330 \pm 0,0290) V + (0,0226 \pm 0,0106) E_T + (0,0114 \pm 0,0063) \Delta H_{\text{вип.}} + \\ + (0,0063 \pm 0,0018) V_M \\ R = 0,9577; s = \pm 0,1491 \quad (6)$$

Визначено незначущість члена з V (після його вилучення $R = 0,9506$) та низьку значущість члена з $\Delta H_{\text{вип.}}$.

$$\lg V_R = -6,10164 + (16,5297 \pm 1,0279) f(n^2) + (2,1666 \pm 0,4225) f(\epsilon) + \\ + (0,0409 \pm 0,0050) E_T + (0,0091 \pm 0,0006) V_M \\ F = 21,47 \text{ (при } f1-59, f2-55) \\ R = 0,9477; s = \pm 0,1595. \quad (7)$$

Фаза III (касторвакс) для всіх 64 речовин

$$\lg V_R = -2,9276 + (10,7163 \pm 1,2410) f(n^2) + (1,2863 \pm 0,3867) f(\epsilon) + \\ + (0,1487 \pm 0,02430) \cdot 10^{-3} V - (0,0073 \pm 0,0091) E_T + (0,0238 \pm 0,0052) \Delta H_{\text{вип.}} + \\ + (0,0064 \pm 0,0014) V_M \\ R = 0,9752; s = \pm 0,1352. \quad (8)$$

Максимальне значення g з $\Delta H_{\text{вип.}} = 0,8381$.

$$\lg V_R = -2,3325 + (9,1024 \pm 0,9469) f(n^2) + (0,0269 \pm 0,0020) \Delta H_{\text{вип.}} + \\ + (0,0052 \pm 0,0005) V_M \\ F = 25,89 \text{ (при } f1-63, f2-10) \\ R = 0,9679; s = \pm 0,1536. \quad (9)$$

Фаза IV (Citroflex A-4)

Для 58 точок $R = 0,9295$, з розрахунку треба вилучити дані для метилетилкетону, діоксану та *трет*-бутанолу. Для 55 точок, які залишилися, одержано рівняння

$$\lg V_R = -3,3116 + (12,3603 \pm 1,5527) f(n^2) + (2,4463 \pm 0,4918) f(\epsilon) - \\ - (0,2753 \pm 0,3299) 10^{-3} V - (0,0026 \pm 0,0117) E_T + (0,0204 \pm 0,0072) \Delta H_{\text{вип.}} + \\ + (0,0084 \pm 0,0020) V_M \\ F = 22,40 \text{ (при } f1-54, f2-48) \\ R = 0,9555; s = \pm 0,1533. \quad (10)$$

Максимальне значення g з $\Delta H_{\text{вип.}}$ становить 0,7355.

$$\lg V_R = -3,4408 + (12,7784 \pm 1,013630) f(n^2) + (2,1940 \pm 0,03916) f(\epsilon) + \\ + (0,0193 \pm 0,0033) \Delta H_{\text{вип.}} + (0,0084 \pm 0,0009) V_M \\ F = 21,81 \text{ (при } f1-54, f2-50) \\ R = 0,9548; s = \pm 0,1543. \quad (11)$$

Подальше вилучення члена з $f(\epsilon)$ знижує R до 0,9276.

Отже, проведені обчислення засвідчують, що об'єми затримування сорбатів на стаціонарних фазах, які мають етерну групу, визначають найперше їхніми ентальпіями випаровування. Загалом величини V_R збільшуються зі збільшенням значень $\Delta H_{\text{вип.}}$, чіткої залежності між тими величинами немає, про що свідчать досить низькі значення парних коефіцієнтів кореляції між ними, порядку 0,8. Якщо відкинути найбільш неузгоджені дані для деяких спиртів, а саме ізобутанолу і 2-хлоретанолу, то між $\lg V_R$ та $\Delta H_{\text{вип.}}$ для всіх інших речовин спостерігається лінійна залежність (див. рис.). Для адекватного кількісного узагальнення даних за V_R треба

ще враховувати за допомогою багатопараметрових рівнянь вплив неспецифічних взаємодій, особливо тих, які зумовлені поляризованістю та їхнім мольним об'ємом. Усі ці чинники збільшують V_R . Водночас здатність сорбатів до специфічних взаємодій практично не впливає на величини V_R .

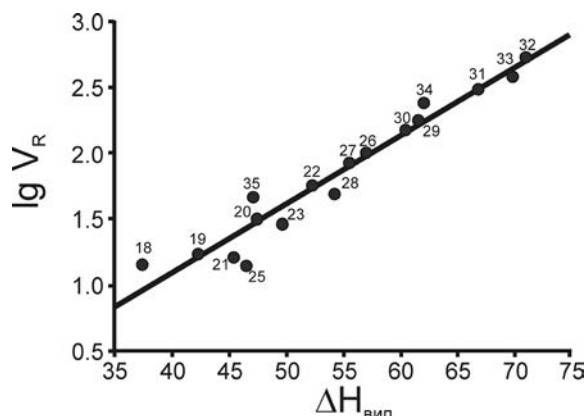


Рис. Залежність логарифмів експериментальних значень об'ємів затримування рідин ($\lg V_R$) на фазі карбовакс 20 М від їхніх ентальпій випаровування.

ВИСНОВКИ

1. Дані об'ємів затримування для 64 органічних речовин різної природи в процесі хроматографії на поліетерних фазах типу карбоваксу можуть бути кількісно пов'язані з їхніми фізико-хімічними характеристиками та описані за допомогою багатопараметрових рівнянь.
2. Чинником, який є визначальним для часу утримування речовин, ентальпія їхнього випаровування, проте треба враховувати вплив неспецифічних взаємодій у системі сорбат-сорбент. Водночас вплив специфічних взаємодій незначний внаслідок досить високої температури хроматографічної колонки.

ЛІТЕРАТУРА

1. Король А. Н. Неподвижные фазы в гажидкостной хроматографии. – М.: Химия, 1985. – 240 с.
2. Abraham M. H., Chadha H. S., Lee A. J. Hydrogen Bonding XXXV. Relationship between high-performance liquid chromatography capacity factors and water-octanol partition coefficients // J. Chromatography. – 1994. – Vol. A 685. – P. 203–211.
3. Park J. H., Carr P. W., Abraham M. H. et al. Some observations regarding different retention properties of HPLC stationary phases // Chromatographia. – 1988. – Vol. 25, N 5. – P. 373 – 381.
4. Makitra R. G., Turovsky A. A., Zaikov G. E. Correlation Analysis in Chemistry of Solutions. – Utrecht-Boston. VSP, 2004. – 320 p.

5. Kamlet M. J., Doherty R. M., Abraham M. H. et al. An analysis of factors that influence adsorption of organic compounds on activated compounds // Carbon. – 1985. – Vol. 21, N 5. – P. 5495–5498.
6. Abboud J. L. M., Notario R. Critical compilation of scales of solvent parameters. I. pure, non-hydrogen bond donor solvents // J. Pure Appl. Chem. – 1999. – Vol. 71, N 4. – P. 645–718.
7. Макитра Р. Г., Пирог Я. Н., Кивелюк Р. Б. Важнейшие характеристики растворителей, применяемые в уравнениях ЛСЭ // Деп. ВИНТИ № 628 – В 86. – С. 35.
8. Recommendations for Reporting the Results of Correlation Analysis in Chemistry using Regression Analysis // Quant. Struct. Act. Relat. – 1985. – Vol. 4, N 1. – P. 29.

SUMMARY

Roman MAKITRA¹, Volodymyr ROHOVYK², Galyna MIDYANA¹, Olena PALCHIKOVA³

THE DEPENDENCE BETWEEN CHROMATOGRAPHIC RETENTION VOLUMES OF SUBSTANCES AND THEIR PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES

¹L.M. Lytvynenko Institute of Physical-Organic Chemistry and Coal Chemistry
National Academy of Science of Ukraine
3rd Naukova Str., 79053 Lviv, Ukraine

²Danylo Halytsky Lviv National Medical University
69 Pekarska Str., 79010 Lviv, Ukraine
e-mail: rohovyk@ukr.net

³Institute of geology and geochemistry of combustible minerals
National Academy of Sciences of Ukraine
3rd Naukova Str., 79053 Lviv, Ukraine

The data concerning to the retention volumes for more than 60 different substances on chromatographic columns with stationary phase like carbowax have been considered using the expanded Koppel-Palm equation. These data can be sufficiently summarized by linear multi-parametric equations which take into account polarity, polarizability and evaporation enthalpy of the substances. The latest one is determinative parameter. At the same time the influence of substance ability to acid-base interaction is negligible.

Keywords: Koppel-Palm equation, multi-parametric equation, retention volume, chromatographic separation.

РЕЗЮМЕ

Роман МАКИТРА¹, Владимир РОГОВИК², Галина МИДЯНА¹, Елена ПАЛЬЧИКОВА³

ЗАВИСИМОСТЬ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ ОБЪЕМОВ УДЕРЖИВАЕМЫХ ВЕЩЕСТВ ОТ ИХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК

¹Институт физико-органической химии и углехимии им. Л. М. Литвиненка НАН Украины,
ул. Научная, 3^а, 79053 Львов, Украина

²Львовский национальный медицинский университет имени Данила Галицкого,
ул. Пекарская, 69, 79010 Львов, Украина
e-mail: rohovyk@ukr.net

³Институт геологии и геохимии горючих ископаемых НАН Украины,
ул. Научная, 3^а, 79053 Львов, Украина

С помощью расширенного уравнения типа Коппеля-Пальма рассмотрено данные по объемам удерживания больше 60 веществ различной природы на хроматографических колонках с стационарными фазами типа карбовакса. Установлено, что эти данные могут быть адекватно обобщены линейными многопараметровыми уравнениями, которые учитывают полярность, поляризуемость и энтальпию испарения веществ, причем этот последний фактор – определяющий. В то же время параметры способности веществ к кислотно-основным взаимодействиям – незначительны.

Ключевые слова: уравнения Коппеля-Пальма, многопараметровыми уравнениями, объем удерживания, хроматографическое разделение.

Надійшла 16.10.2012.
Після допрацювання 29.11.2012.
Прийнята до друку 20.02.2013.

УДК 541.1.

**Володимир ДУТКА¹, Володимир ЩОДРИЙ¹, Тимофій ГРИЦЕЛЯК¹,
Ярослав КОВАЛЬСЬКИЙ²**

БУДОВА ТА ЕЛЕКТРОННІ ВЛАСТИВОСТІ ДІАЦИЛЬНИХ ДИПЕРОКСИДІВ

¹Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
e-mail: vdutka@ukr.net

²Національний університет “Львівська Політехніка”
вул. С. Бандери, 12, 79013 Львів, Україна

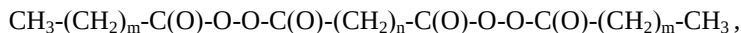
Квантово-хімічними напівемпіричними методами розраховано оптимальну геометричну будову, електронні властивості та теплоти утворення ($\Delta_f H^\circ$) діацильних дипероксидних сполук. Теоретично розраховані величини $\Delta_f H^\circ$ добре співпадають з знайденими термодіацільними методами експериментальними результатами.

Ключові слова: діацильні дипероксиди, геометрична будова, електронна структура, теплоти утворення, реакційна здатність

Діацильні дипероксиди (ДП) – ефективні ініціатори радикальних процесів. Наявність в молекулі ДП двох пероксидних груп дозволяє отримати полімери з високими молекулярними масами та використовувати ці сполуки для одержання блок-кополімерів [1, 2]. Процеси термічного розпаду ДП також мають ряд особливостей в порівнянні з монопероксидними сполуками [3, 4]. Так, для цих сполук характерні реакції внутрішньомолекулярного розкладу, причому суттєвий вплив на реакції термолізу має реакційне середовище, в якому проводять процес. В молекулах ДП є гідрофобні вуглеводневі радикали та гідрофільні пероксидні групи, завдяки чому вони можуть формувати на межі розділу фаз плівки, властивості яких залежать від будови молекули дипероксиду [5, 6]. Поліфункціональні пероксидні сполуки використовують для модифікації поверхонь твердих тіл [7, 8], тому дослідження методами квантової хімії будови молекул ДП можна застосувати для ефективного та цілеспрямованого синтезу мінерал-органічних композитів.

В даній роботі наведено результати квантово-хімічного розрахунку оптимальної геометричної структури, теплот утворення, енергій вищої зайнятої (ВЗМО) та нижчої вакантної молекулярних орбіталей (НВМО), часткових зарядів на атомах. Квантово-хімічні розрахунки проводили напівемпіричними методами з використанням програми MOPAC2009 [9] та графічного інтерфейсу Winmostar [10].

Квантово-хімічні розрахунки проводили для діацильних дипероксидів загальної формули:



де $n=2$, $m=8$ (**I**); $n=3$, $m=8$ (**II**); $n=4$, $m=0$ (**III**); $n=4$, $m=3$ (**IV**); $n=4$, $m=8$ (**V**); $n=8$, $m=0$ (**VI**); $n=8$, $m=1$ (**VII**); $n=8$, $m=8$ (**VIII**); C_6H_5 , $n=4$ (**IX**); $m=8$, $n\text{-C}_6\text{H}_4$ (**X**).

Для вибору напівемпіричного методу квантово-хімічного розрахунку нами проведено обчислення з використанням способів AM1, PM3, PM5, PM6, MNDO, RM1 для молекули дипероксиду **IV**. Розраховані напівемпіричними методами числові значення теплот утворення діацильного дипероксиду **IV** ($\Delta_f H^\circ$) близькі до відповідних величин, отримано на основі термохімічних дослідів [11]. Причому розраховані методом PM3 та RM1 числові значення $\Delta_f H^\circ$ найкраще співпадають з експериментальними даними (табл. 1). В роботі застосовували напівемпіричний метод RM1, який має більші можливості, в порівнянні з іншими. Згідно з отриманими розрахунками дипероксидна сполука **IV** – полярна, а дипольні моменти (μ) для неї розраховані різними методами лежать в межах 1,993–6,073 D. Слід відзначити, що числові значення потенціалу іонізації (I_x) дипероксиду **IV** та зв'язаної з цим параметром енергії ВЗМО – близькі і лежать в інтервалі від -11,089 до -10,717 eV. Числові значення енергії НВМО змінюється в ширшому інтервалі від -1,133 до 0,453 eV. Як і слід було очікувати числові значення площ молекул (S) та об'єму молекул (V) близькі і також залежить від методу розрахунку.

Таблиця 1

Результати розрахунків фізико-хімічних параметрів для дипероксиду **IV** напівемпіричними квантово-хімічними методами

метод	$\Delta_f H^\circ$, кДж/моль	μ , D	ВЗМО, eV	НВМО, eV	η , eV	S , Å ²	V , Å ³
AM1	-1038,06	5,089	-11,089	0,348	5,719	395,2	426,64
PM3	-1106,93	3,914	-11,440	-0,760	5,600	398,26	440,37
PM5	-1044,71	1,992	-10,717	-1,133	4,792	393,32	432,86
PM6	-1044,71	1,993	-10,717	-1,133	4,792	393,32	432,87
MNDO	-986,90	3,419	-11,041	0,358	5,699	413,54	446,11
RM1	-1079,10	6,073	-11,018	0,453	5,736	393,79	426,75

Експериментальне значення $\Delta_f H^\circ$ визначене термохімічно [11] рівне -1206,9 кДж/моль.

Числові значення теплот утворення, енергії вищої занятої та нижчої вакантної молекулярних орбіталей, площ та об'ємів для досліджуваних дипероксидів наведені в таблиці 2. Крім того була розрахована абсолютна жорсткість молекул дипероксидів за формулою $\eta = (E_{\text{НВМО}} - E_{\text{ВЗМО}})/2$, числові значення якої наведені в таблицях 1 і 2. Отримані результати вказують, що розраховані значення $\Delta_f H^\circ$ добре узгоджуються з величинами визначеними термохімічним методом. Величини $\Delta_f H^\circ$ дещо вищі ніж відповідні параметри, розраховані напівемпіричним методом RM1, однак різниця між значеннями не перевищує 11,8%. Дипероксиди **IV** та **VII** мають однаковий склад і відрізняються лише величиною вуглеводневих радикалів, тому теплоти утворення цих сполук практично однакові (табл. 2).

Таблиця 2

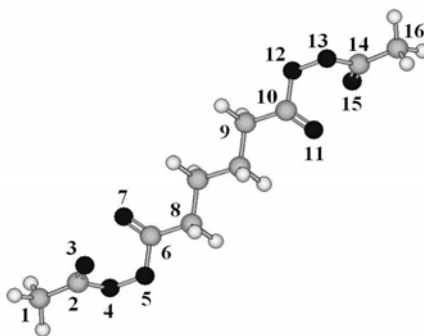
Результати розрахунку фізико-хімічних параметрів досліджуваних дипероксидів напівемпіричним методом RM1

Дипероксид	$-\Delta_f H^\circ$, кДж/моль	$-\Delta_f H^\circ$,* кДж/моль	I_x , еВ	ВЗМО, еВ	НВМО, еВ	η , еВ	S , $\text{\AA}^2$	V , $\text{\AA}^3$
I	1214,7	1365,0	10,833	-10,833	0,250	5,542	542,3	590,7
II	1246,1	1347,6	10,915	-10,915	0,194	5,555	544,4	632,1
III	977,9	1080,1	11,151	-11,151	0,441	5,796	287,1	294,9
IV	1079,1	1206,9	11,018	-11,018	0,454	5,736	393,8	426,8
V	1240,41	1406,9	10,663	-10,663	0,387	5,525	554,2	635,5
VI	1046,29	1161,3	11,212	-11,212	0,508	5,860	356,0	381,7
VII	1063,03	1206,1	10,975	-10,975	0,540	5,758	358,9	429,3
VIII	1364,7	1488,1	11,061	-11,061	0,499	5,780	673,1	748,2
IX	693,2	–	9,913	-9,913	-0,633	4,640	395,1	435,4
X	1076,7	–	10,340	-10,340	-0,936	4,702	536,5	662,9

*Термохімічні дані [11].

Як відомо [12] реакційну здатність молекул можна оцінити за величинами енергії НВМО та ВЗМО. Енергія ВЗМО відповідає потенціалу іонізації (I_x) взятому з протилежним знаком, а енергія НВМО рівна спорідненості до електрону. Тому ВЗМО зумовлює взаємодію молекули з електроноакцепторами, а НВМО – з електронодонорами. Позитивне значення енергії НВМО зумовлює нуклеофільні властивості молекул, від’ємне – електрофільні. Для дипероксидів, у складі молекули яких є аліфатичні радикали, числові значення НВМО лежать в межах 0,194–0,540 еВ, а для сполук **IX** та **X**, які містять ароматичні радикали в своєму складі, відповідні параметри від’ємні і складають -0,633 та -0,936 еВ. Дипероксиди, до складу яких входять аліфатичні радикали, можна віднести до слабких нуклеофілів, тоді як сполуки **IX** та **X** можуть проявляти і електрофільні властивості.

Будова досліджуваних дипероксидів в основному стані молекули – паличкоподібна (рис. 1). Слід відзначити, що всі ДП в залежності від умов можуть мати безліч конформацій за рахунок гнучкості вуглеводневих радикалів, які знаходяться як на кінцях молекул, так і тих, що містяться між пероксидними групами. Різні конформаційні стани молекул ДП характеризуються практично, однаковою енергією і можуть суттєво міняти дипольний момент.

Рис. 1. Опимальна геометрична будова дипероксиду **III**.

Оскільки реакційна здатність молекул дипероксидів пов'язана з наявністю в їх складі пероксидних груп, то нами були розраховані фізико-хімічні параметри для атомів, які входять до складу О–О груп та знаходяться поблизу них. Номери важких атомів (С та О) наведені на рис. 1. Слід відзначити, що параметри атомів вуглецю, які знаходяться в положеннях віддалених від пероксидних груп, практично однакові. Для дипероксидів (**III**, **VI**, **IX**) на кінцях молекули яких знаходяться CH_3 -група, або фенільна група C_6H_5 , константа швидкості термічного розкладу нижча, ніж для всіх інших сполук, де кінцевий радикал є більшим. Вказане припущення підтверджується даними з кінетики термічного розкладу досліджуваних дипероксидів [4]. Вуглеводневий радикал, який знаходиться між пероксидними групами, слабо впливає на термостабільність О–О зв'язку [4]. Розрахунок зарядів на важких атомах (С та О) в молекулах дипероксидів вказує на те, що кінцева CH_3 -група та фенільний радикал стабілізує пероксидний зв'язок. Так, для ДП на кінцях молекули знаходиться CH_3 -група (**III**, **VI**) числове значення заряду на атомах 1 і 16 складає $-0,224$ – $-0,253$, тоді для всіх інших сполук на кінцях молекули яких містяться довші вуглеводневі радикали, значення дещо нижче і лежить в межах $-0,153$ – $-0,183$ (табл. 3). У випадку сполуки **IX** стабілізуючий вплив фенільного радикала пояснити ефектом спряження електронів пероксидної групи та замісника. Довжина пероксидних зв'язків в молекулах досліджуваних ДП близькі та лежать в межах $1,3640$ – $1,4139$ Å. Згідно з літературними даними [13] довжина О–О зв'язку в кристалічному бензоїл пероксиді рівна $1,46$ Å. Довжина зв'язку С–О в карбонільній групі ДП, які містять аліфатичні радикали практично однакова і рівна $1,2093$ – $1,2205$ Å.

Таблиця 3

Заряди на атомах за Маллікеном для досліджуваних дипероксидів

Атом	Дипероксид						
	I	II	III	VI	VIII	IX	X
C(1)	-0,183	-0,179	-0,227	-0,253	-0,175	-0,163	0,153
C(2)	0,330	0,328	0,334	0,342	0,327	0,367	0,330
O(3)	-0,280	-0,288	-0,313	-0,288	-0,291	-0,318	-0,313
O(4)	-0,119	-0,122	-0,154	-0,117	-0,116	-0,152	-0,157
O(5)	-0,150	-0,152	-0,118	-0,155	-0,156	-0,115	-0,111
C(6)	0,316	0,325	0,330	0,324	0,322	0,337	0,361
O(7)	-0,297	-0,310	-0,285	-0,313	-0,310	-0,295	-0,275
C(8)	-0,152	-0,162	-0,183	-0,158	-0,159	-0,163	-0,114
C(9)	-0,144	-0,103	-0,155	-0,154	-0,176	-0,153	-0,097
C(10)	0,324	0,324	0,334	0,331	0,328	0,334	0,361
O(11)	-0,289	-0,310	-0,320	-0,320	-0,288	-0,315	-0,274
O(12)	-0,158	-0,151	-0,138	-0,135	-0,117	-0,137	-0,130
O(13)	-0,115	-0,120	-0,137	-0,138	-0,152	-0,129	-0,135
C(14)	0,324	0,334	0,345	0,346	0,321	0,377	0,337
O(15)	-0,280	-0,287	-0,317	-0,321	-0,309	-0,335	-0,321
C(16)	-0,183	-0,174	-0,224	-0,224	-0,154	-0,153	-0,151

Всі чотири карбонільні групи в сполуці **IX** мають найбільшу довжину, яка складає 1,2550 Å. Для ДП, який містить фенільне ядро між пероксидними групами (**X**), довжина між атомами карбону та кисню в карбонільних групах рівна 1,2255 Å.

Отримані результати вказують, що обидві пероксидні групи в молекулі ДП мають однакову реакційну здатність. Жорсткість (η) досліджуваних ДП – невисока (табл. 1, 2), що свідчить на можливість реакцій цих сполук як з електрофільними, так і нуклеофільними реагентами.

Числові значення площ молекул ДП лежать в межах 287,1 – 673,1 Å² (табл. 2) і вищі за величини, які визначені в ході вивчення мономолекулярних плівок досліджуваних сполук. На рис. 2 наведені ізотерми поверхневого тиску досліджуваних ДП на межі фаз вода–повітря.

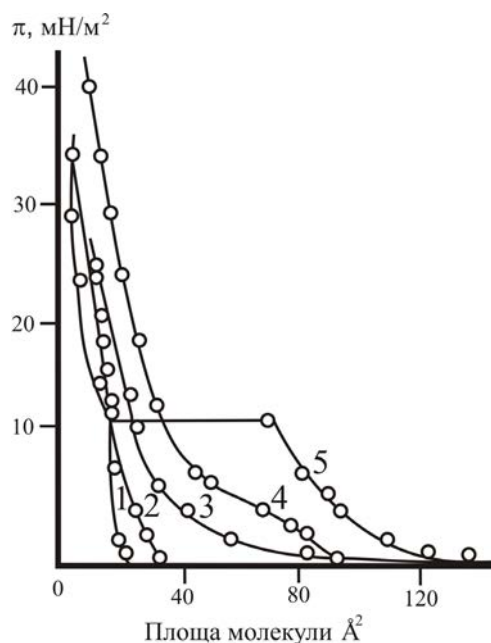


Рис. 2. Залежність поверхневого тиску мономолекулярних плівок ДП від площі молекули. Дипероксид: 1 – **III**; 2 – **IV**; 3 – **V**; 4 – **IX**; 5 – **X**.

Згідно з отриманими даними площі молекул ДП на межі фаз менші, ніж величини отримані в ході квантово-хімічних розрахунків. Слід відзначити, що в залежності від будови молекул пероксиду на поверхні води можуть формуватися “розтягнуті рідкі плівки” та “тверді плівки” [14]. Невідповідність між розрахованими значеннями площ молекул ДП та знайденими величинами пояснюється зміною конформаційного стану пероксиду на межі фаз. Причому вуглеводневі радикали, розташовані на кінцях молекули, будуть витіснятися з межі фаз в сторону газової фази, тоді як гідрофільні пероксидні групи можуть розташовуватись на поверхні водної фази. Отримані результати вказують також на можливість деформації аліфатичного вуглеводневого радикалу, який розміщений між пероксидними групами.

Таким чином, вивчаючи квантово-хімічними методами будову та електронні властивості діацильних дипероксидів можна прогнозувати їх реакційну здатність та фізико-хімічні властивості.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Иванчев С.С.* Радикальная полимеризация. – Л.: Химия, 1985. – С. 208.
2. Реакции в полимерных системах / под. Ред. Иванчева С.С. – Л. Химия, 1987. – С. 308.
3. *Дутка В.С., Цветков Н.С., Марковская Р.Ф.* Влияние реакционной среды на скорость термоллиза диацильных дипероксидов // Кинет. и катализ. – 1982. – Т. 23, № 5. – С. 1071–1074.
4. *Дутка В.С., Панкевич Р.В., Ковальський Я.П.* Реакции индуцированного распада диацильных пероксидов // Укр. хим. журн. – 1988, – Т. 54, № 4. – С. 429–433.
5. *Дутка В.С., Опайнич І.С.* Поверхневий тиск моношарів діацильних пероксидів // Вісн. Львів. ун-ту. Серія хім. – 2006. – Вип. 47. – С. 312–316.
6. *Орауніч І.Е., Дутка В.С., Ковальський Я.П.* Surface pressure of monomolecular layers and reactivity of diacyldiperoxides // Вісн. Львів. ун-ту. Серія хім. – 2008. – Вип. 49. – С. 212–216.
7. *Воронов С.А., Варваренко С.М.* Пероксидовмісні макромолекули на межі розділу фаз. – Львів.: Вид. Львівської політехніки, 2011. – С. 312.
8. *Волков С.А., Ковальчук Є.П., Огенко В.М., Решетняк О.В.* Нанохімія. Наносистеми. Наноматеріали. – К.: Наук. думка, 2008. – 424 с.
9. *Stewart J.J.P* Program Package MOPAC2009 (<http://www.openmopac.net>).
10. *Senda N.* Program Package Winmostar (<http://winmostar.com>).
11. *Van-Chin-Syan Yu.Ya., Pavlovskii Yu.P., Gerasimchuk S.I., Dutka V.S.* The standart enthalpies of formation and thermal stability of diacyldiperoxides // Russ. J. Phys. Chem. A. – 2012. – V.86, N 4. – P. 527–532.
12. *Слета Л.О., Іванов В.В.* Квантова хімія. – Харків.:Академія, 2008. – 443 с.
13. *Антоновский В.Л.* Органические перекисные инициаторы. – М.:Химия, 1972. – 448 с.
14. *Адамсон А.А.* Физическая химия поверхностей. – М.:Мир, 1979. – 508 с.

SUMMARY

Volodymir DUTKA¹, Volodymir SHTSHODRYI¹, Timophyi GRYTSELYAK¹, Yaroslav KOVALSKYI²

STRUCTURE AND ELECTRONIC PROPERTIES OF DIACYLDIPEROXIDES

¹*Ivan Franko National University of Lviv
Kyryla & Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine
e-mail: vdutka@ukr.net*

²*Lviv Polytechnic National University,
12 S. Bandera Str., 79013 Lviv, Ukraine*

Structure, electronic properties, standart enthalpies of formation of diacyldiperoxides used quantum mechanical semiempirical method investigation was studied. Theoretical calculation parameters and experimental data are in good agreement.

Keyword: diacyldiperoxides, structure, electronic properties, standart enthalpies of formation, reactivity.

РЕЗЮМЕ

Владимир ДУТКА¹, Владимир ЩОДРЫЙ¹, Тимофей ГРИЦЕЛЯК¹, Ярослав КОВАЛЬСКИЙ²

СТРОЕНИЕ И ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА ДИАЦИЛЬНЫХ ДИПЕРОКСИДОВ

¹Львовский национальный университет имени Ивана Франко,
ул. Кирилла и Мефодия, 6, 79005 Львов, Украина
e-mail: vductka@ukr.net

²Национальный университет "Львовская политехника",
ул. С. Бандеры 12, 79013 Львов, Украина

Квантово-химическими полуэмпирическими методами рассчитано оптимальную геометрическую структуру, электронные свойства и теплоты образования ($\Delta_f H^\circ$) диацильных дипероксидных соединений. Теоретически рассчитанные величины $\Delta_f H^\circ$ хорошо совпадают с найденными термохимическими методами экспериментальными результатами.

Ключевые слова: диацильные дипероксиды, геометрическое строение, электронная структура, теплоты образования, реакционная способность.

Надійшла 20.08.2012.
Після доопрацювання 20.11.2012.
Прийнята до друку 20.02.2013.

УДК 548.3

*Анатолій ЗЕЛІНСЬКИЙ¹, Анатолій ФЕДОРЧУК², Оксана ЗЕЛІНСЬКА¹,
Роман ГЛАДИШЕВСЬКИЙ¹*

ЗАКОНОМІРНОСТІ В КРИСТАЛІЧНІЙ БУДОВІ СПОЛУК СИСТЕМ U–{Fe, Co, Ni}–Ga

¹Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
e-mail: a_zelinskiy@franko.lviv.ua

²Львівський національний університет ветеринарної медицини та
біотехнологій імені С.З. Гжицького,
вул. Пекарська, 50, 79010 Львів, Україна

На підставі кристалохімічного аналізу тернарних інтерметалідів систем U–{Fe, Co, Ni}–Ga виявлено, що структури сполук з великим вмістом Галію зберігають мотив укладки атомів, характерний для бінарних галідів Урану. Структури сполук з великим вмістом перехідного металу зберігають структурний мотив, властивий для бінарних інтерметалідів систем U–{Fe, Co, Ni}. В області еквіатомного співвідношення Галію та перехідного металу структури тернарних сполук містять фрагменти характерні для сполук подвійних систем. Структури тернарних інтерметалідів з великим вмістом перехідного металу мають ікосаедричне оточення атомів меншого розміру, а з великим вмістом Галію – тригонально-призматичне оточення атомів меншого розміру та належать до 5 і 10 класу за систематикою П.І. Крип'якевича, відповідно.

Ключові слова: кристалічна структура, інтерметалічна сполука, Галій, Уран, d-елемент.

Розвиток техніки ставить перед наукою завдання пошуку матеріалів із заздалегідь заданим комплексом фізичних, хімічних і механічних властивостей. Оптимально вирішувати завдання синтезу та використання матеріалів, регенерації металів і сплавів допомагають кристалохімічні дані. Кристалохімічні відомості є також основою для розвитку теоретичних уявлень про взаємодію компонентів металічних систем.

При систематичному дослідженні потрійних систем U–{Fe, Co, Ni}–Ga [1] ми виявили, що тернарні сполуки цих систем здебільшого утворюються за концентрації Урану до 0,333 ат. частки, включно, за винятком сполуки $U_{2,068}Co_2Ga_{0,932}$, яка містить 0,41 ат. частки U. Практично усі сполуки характеризуються незначними областями гомогенності, що зумовлено суттєвою відмінністю у фізико-хімічних характеристиках вихідних компонентів. Подібна закономірність простежується в

подвійних системах U–M та U–Ga, в яких бінарні сполуки утворюються в області великого вмісту Галію чи перехідного металу. Виняток становлять лише сполуки складу U_6M , які реалізуються при вмісті Урану $\sim 0,86$ ат. частки.

Кристалохімічний аналіз досліджених потрійних систем дав змогу виявити взаємозв'язок у кристалічній будові чистих компонентів, бінарних і тернарних сполук, які утворюються в цих системах.

Кристалічну структуру αU [2], модифікації, стабільної за умов дослідження, можна подати як укладання гофрованих шарів із атомів Урану вздовж напрямку [010] з найкоротшими відстанями між атомами $\delta_{U-U} = 0,258$ нм (рис. 1). При додаванні Галію у структурі відбувається кратне заміщення одного атома Урану на пари атомів Ga ($\delta_{Ga1-Ga1} = 0,249$ нм) з одночасним включенням додаткових атомів Галію (Ga2). Так отримуємо бінарну сполуку UGa. У цьому разі мотив розташування атомів Урану залишається незмінним з найкоротшими відстанями $\delta_{U-U} = 0,282$ нм. З подальшим додаванням Галію отримуємо сполуку U_3Ga_5 [3], в якій атоми Ga утворюють деформовані ромби зі стороною 0,270 нм, а загальний мотив розташування атомів Урану не змінюється, хоча прямих зв'язків між шарами Урану вже немає. Лише за співвідношенні U:Ga = 1:2 вихідне укладання атомів Урану руйнується й атоми Галію формують навколо себе симетричні тригональні призми, характерні для структури типу AlB_2 , що свідчить про посилення зв'язків U–Ga порівняно з U–U [4]. Структурний мотив набирає обрисів більш характерних для структури Галію, тобто в ній наявні гексагональні сітки, притаманні структурі чистого металу. При складі UGa_3 [5] атоми Урану практично не контактують між собою, а навколо них формується стійке оточення з атомів Галію, що характерне для структури типу $AuCu_3$. Тобто зі збільшенням вмісту Галію в системі спостерігається посилення хімічного зв'язку між атомами різного сорту, що зумовлює більшу хімічну стійкість зразків на повітрі.

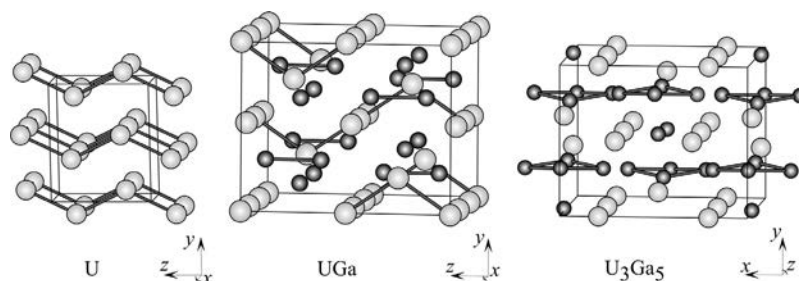


Рис. 1. Кристалічна структура сполук UGa та U_3Ga_5 як результат поступового включення атомів Галію в структуру Урану.

Щодо систем U–M [6], то варто зазначити, що збільшення вмісту M-компонента призводить до кардинальніших структурних змін. У випадку сполуки U_6M , з великим вмістом Урану, незначне додавання атомів металу призводить до руйнування структурного мотиву характерного для Урану з утворенням колон тетрагональних антипризм навколо атомів меншого розміру вздовж осі z (рис. 2). При співвідношенні компонентів 1:1 утворюється сполука UCo, яка кристалізується у власному структурному типі, і які Крипкевич П.І. [7] розглядав як внутрішньо деформо-

вану похідну структури CsCl з ромбододекаедричним оточенням атомів меншого розміру.

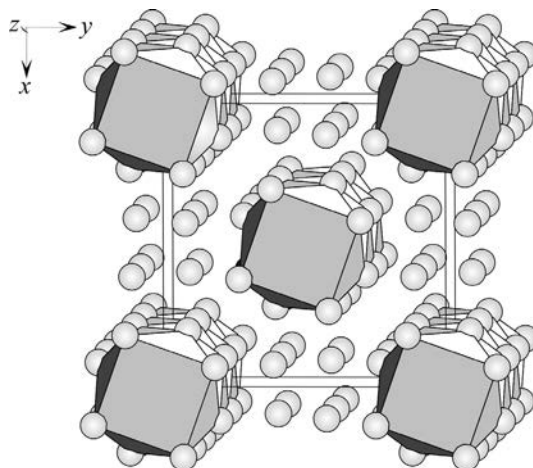


Рис. 2. Укладання тетрагональних антипризм з атомів Урану навколо атомів М-компонента в сполуках U_6M .

Із подальшим зменшенням вмісту Урану зміни структурного мотиву продовжуються, і структури сполук $U_{10}Ni_{13}$ [8] (рис. 3) та $U_{11}Ni_{16}$ [9] (рис. 4) вже характеризуються ікосаедричним оточенням атомів меншого розміру. Їх можна розглядати як споріднені до фаз Лавеса складу AB_2 (рис. 5) з поліедрами навколо атомів Урану такими, як і в структурі UNi_2 (структурний тип (стр. тип) $MgZn_2$), або деформованими похідними.

За ще більшого вмісту атомів перехідного елемента утворюються сполуки зі структурою фаз Лавеса типу $MgZn_2$ або $MgCu_2$ та їм споріднених типів $AuBe_5$ і $CaCu_5$. Усі ці структури характеризуються ікосаедричним оточенням атомів меншого розміру і є типовими для систем перехідних металів з металічними компонентами більшого розміру атомів (рис. 5).

Щодо тернарних галідів у системах $U-M-Ga$, то варто зазначити, що структури сполук з великим вмістом Галію зберігають мотив укладання атомів, який характерний для бінарних галідів Урану, а структури сполук з великим вмістом перехідного металу зберігають структурний мотив, що характерно для сполук систем $U-M$. В області еквіатомного співвідношення атомів Галію та перехідного металу структури сполук містять фрагменти характерні для сполук обох систем.

На перерізі $\sim 0,25$ ат. частки Урану, що відповідає вмісту цього елемента в бінарній сполуці UGa_3 (стр. тип $AuCu_3$), у досліджених системах $U-\{Fe, Co, Ni\}-Ga$ спостерігаємо утворення тернарних сполук з найменшим вмістом перехідного металу і загальною формулою U_4MGa_{12} [10]. Їхню кристалічну структуру можна розглядати як результат часткового заповнення октаедричних пустот у найщільнішій кубічній упаковці бінарного інтерметаліда UGa_3 атомами перехідного металу: $4UGa_3\Box_4 \rightarrow U_4Ga_{12}\Box_{16} \rightarrow U_4Ga_{12}M\Box_{15}$ (рис. 6).

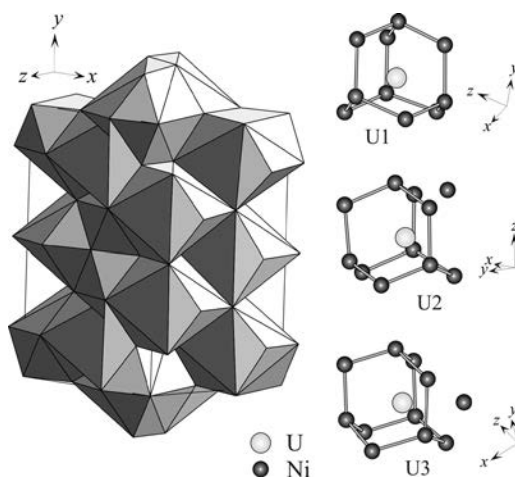


Рис. 3. Укладання поліедрів найближчого координаційного оточення атомів Урану в структурі сполуки $U_{10}Ni_{13}$.

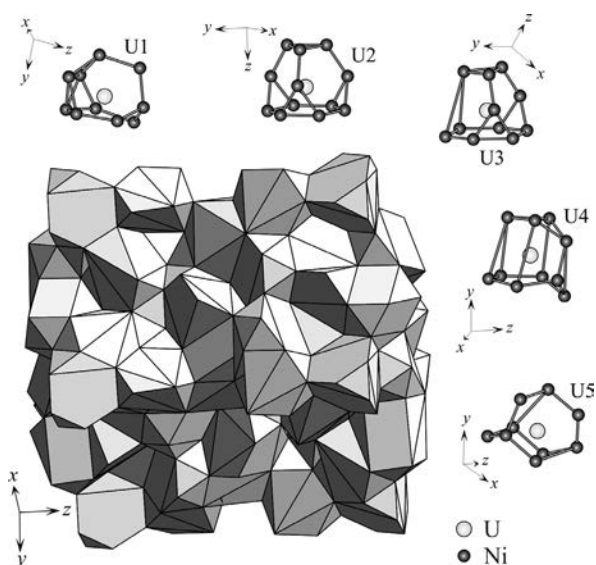


Рис. 4. Укладання поліедрів найближчого координаційного оточення атомів Урану в структурі сполуки $U_{11}Ni_{16}$.

Структурно спорідненими зі сполуками U_4MGa_{12} є й дві інші серії збагачених Галієм інтерметалідів Урану та перехідних металів, $UMGa_5$ [11] і U_2MGa_8 [10]. Кристалічну структуру цих сполук можна подати як укладання шарів кубооктаедрів складу UGa_{12} , характерних для сполуки UGa_3 (стр. тип $AuCu_3$), вздовж осі z .

Простір між шарами кубооктаедрів, утворений внаслідок розщеплення позицій атомів Ga, що лежать в площинах, перпендикулярних до напрямку [001], заповнюють атоми М-компонента (рис. 7).

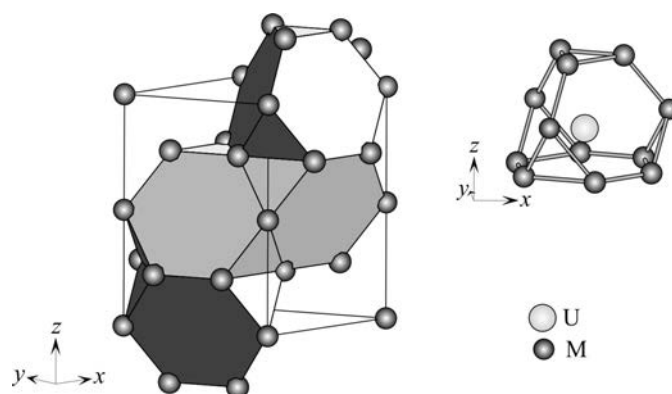


Рис. 5. Найближче координаційне оточення атомів Урану в структурі сполуки UNi_2 .

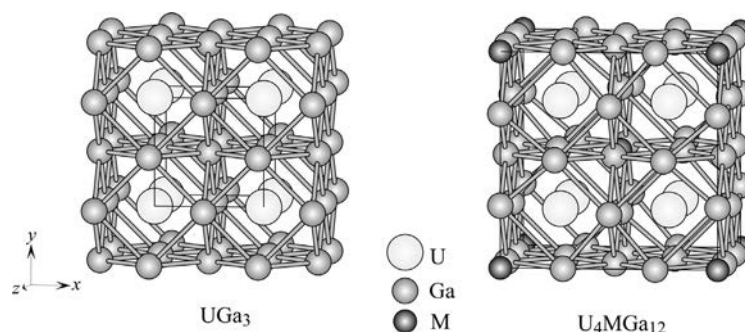


Рис. 6. Структура сполук $\text{U}_4\text{MGa}_{12}$ (стр. тип $\text{Y}_4\text{RuGa}_{12}$) як похідна від бінарного інтерметаліда UGa_3 (стр. тип AuCu_3).

Із наступним збільшенням вмісту перехідного металу реалізується сполука UNiGa_3 [12] з тетрагональною структурою типу BaNiSn_3 , що походить від типу BaAl_4 . Автор праці [13] розглядає ці типи як похідні від структури AuCu_3 , що можуть бути отримані з вихідної внаслідок розщеплення позицій, зайнятих атомами меншого розміру, в горизонтальній площині кубооктаедра, або внаслідок включення додаткових атомів у структуру типу AuCu_3 (рис. 8).

Інтерметалід $\text{UNi}_{5-x}\text{Ga}_x$, який утворюється за ще більшого вмісту М-компонента і має гексагональну структуру типу CaCu_5 , споріднений з вищезгаданими тетрагональними структурами [14]. Його структуру можна подати як результат включення додаткових атомів у структуру типу BaAl_4 [15] (рис. 9). Інші представники ікосаед-

ричних структур, виявлені в досліджених системах, похідні від типу $CaCu_5$ і їх можна описати за аналогією.

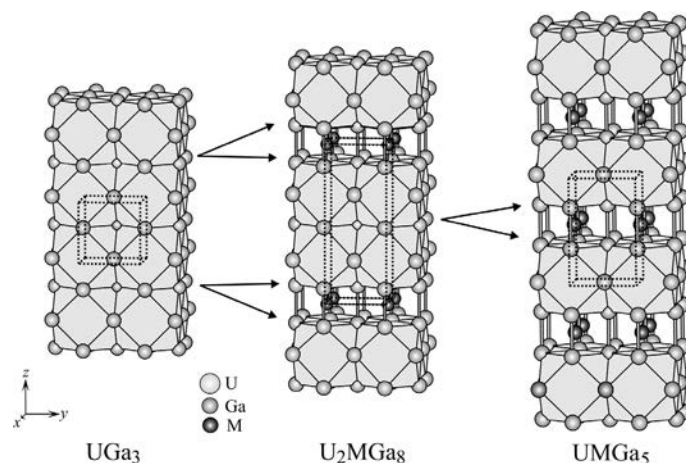


Рис. 7. Взаємозв'язок між структурами сполук UGa_3 , U_2MGa_8 та $UMGa_5$.

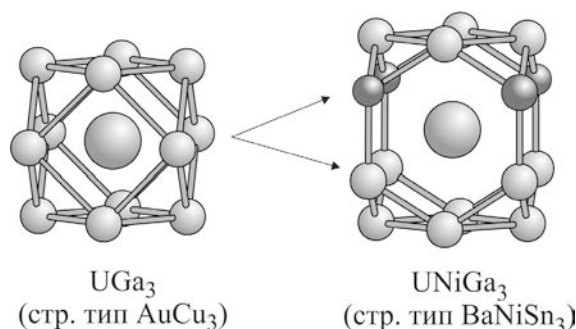


Рис. 8. Утворення поліедра атома найбільшого розміру у структурі типу $BaAl_4$ з кубооктаедра, характерного для структури типу $AuCu_3$.

При малому вмісті Урану та еквіатомному співвідношенні атомів меншого розміру у системі з Ферумом спостерігаємо утворення сполуки $UFe_{6,41-5,63}Ga_{5,59-6,37}$ [16] зі структурою типу $ScFe_6Ga_6$. Її можна розглядати як похідну від ікосаедричних структур, і, завдяки координаційному оточенню атома найбільшого розміру, як похідну від структури типу $BaAl_4$ (рис. 10).

Найближче координаційне оточення атомів Урану у структурі $U_{0,88}Ni_{3,76}Ga_{1,91}$ [17], яка утворюється при невеликому вмісті Урану і великому вмісті М-компонента, має вигляд деформованих гексагональних призм з двома додатковими атомами навпроти базисних граней та п'ятьма – навпроти бокових граней (рис. 11). За таких умов структуру сполуки $U_{0,88}Ni_{3,76}Ga_{1,91}$ можна розглядати як деформовану дефектну похідну від згаданої структури UM_6Ga_6 .

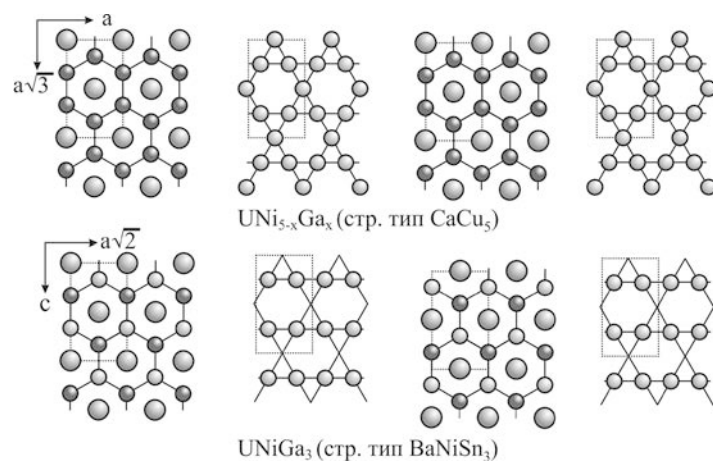


Рис. 9. Укладання шарів у структурах типів CaCu_5 та BaAl_4 .

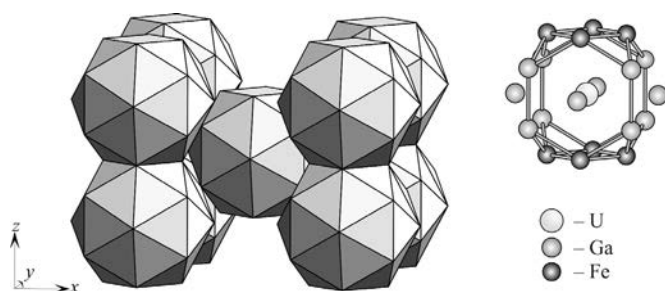


Рис. 10. Укладання поліедрів навколо атомів Урану в структурі $\text{UFe}_{6,41-5,63}\text{Ga}_{5,59-6,37}$.

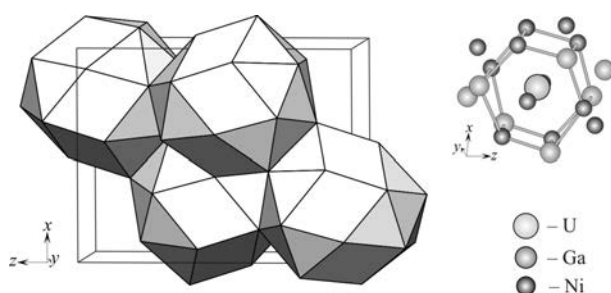


Рис. 11. Укладання поліедрів навколо атомів Урану в структурі сполуки $\text{U}_{0,88}\text{Ni}_{3,76}\text{Ga}_{1,91}$.

При еквіатомному співвідношенні усіх трьох компонентів кристалізуються сполуки UMGa [18] з гексагональною структурою типу ZrNiAl . За укладанням кубо-

октаєдрів ці сполуки можна розглядати як споріднені з бінарним інтерметалідом UGa_3 (стр. тип $AuCu_3$), а за укладкою пентагональних призм (рис. 12) як споріднені зі сполукою $U_{2,068}Co_2Ga_{0,932}$ (стр. тип. Mo_2FeB_2) [19] (рис. 13).

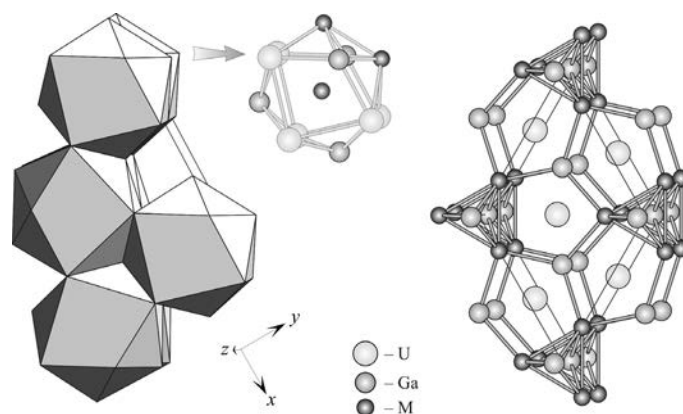


Рис. 12. Укладання кубооктаєдрів або пентагональних призм у структурі сполук $UMGa$.

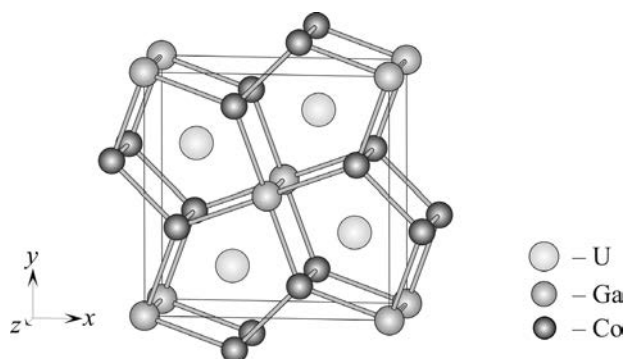


Рис. 13. Укладання пентагональних призм у структурі сполуки $U_{2,068}Co_2Ga_{0,932}$.

Пентагональні призми з атомів меншого розміру можна виділити і в структурі сполуки $U_4Ni_{11}Ga_{20}$ [20] (рис. 14), однак вона містить додаткові атоми порівняно з структурами попередніх сполук.

Сполуки $U_{11}Co_{17}Ga_{32}$ і $U_5Co_{11}Ga_{21}$ [21] можна розглядати як споріднені зі сполуками системи U–Ga, зокрема UGa_3 (стр. тип $AuCu_3$), так і систем U–M, зокрема зі структурами типів $CaCu_5$, $ThMn_{12}$ і Th_2Zn_{17} . За координацією найменш електронегативного атома (тут Урану), структуру сполуки $U_5Co_{11}Ga_{21}$ можна розглядати як укладання полієдрів характерних для структури $ThMn_{12}$ (U1 – гексагональна призма з вісьмома додатковими атомами – шість проти бокових граней і два проти базисних граней), структури Th_2Zn_{17} (U3 – гексагональна призма з сімома додатковими атомами – шість проти бокових граней і одним проти базисної грані) та струк-

тури CaCu_5 (U2 – гексагональна призма з шістьма додатковими атомами проти бокових граней) (рис. 15). Усі три структурні типи мають представників серед бінарних і тернарних сполук у досліджених системах, що свідчить про їхню спорідненість.

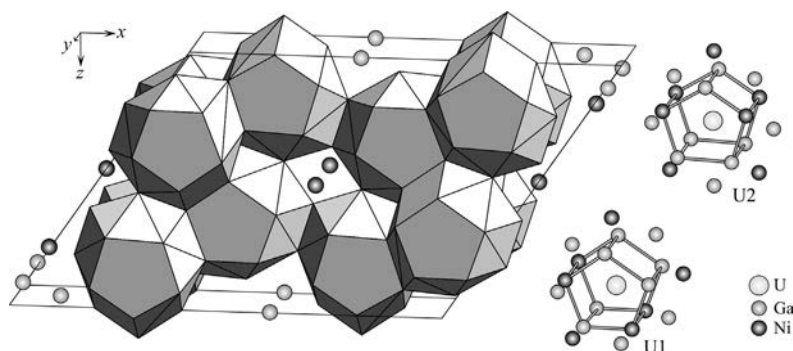


Рис. 14. Укладання пентагональних призм з додатковими атомами в структурі $\text{U}_4\text{Ni}_{11}\text{Ga}_{20}$.

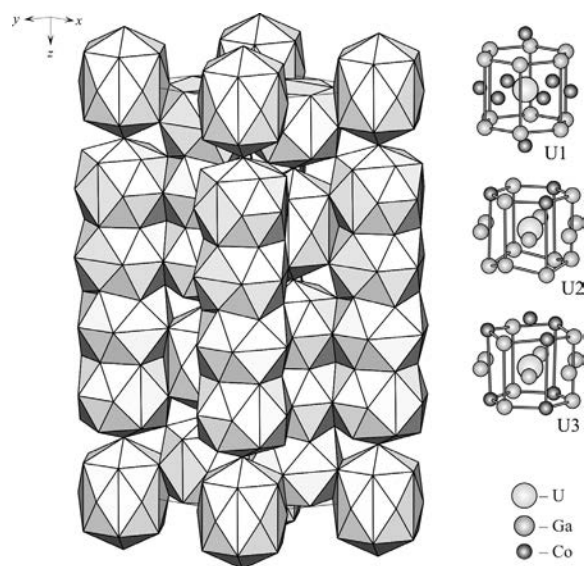


Рис. 15. Укладання поліедрів навколо атомів Урану в структурі сполуки $\text{U}_5\text{Co}_{11}\text{Ga}_{21}$

Найближче координаційне оточення атомів Урану в сполуці $\text{U}_{11}\text{Co}_{17}\text{Ga}_{32}$ має аналогічні або дефектні многогранники та поліедри з меншим координаційним числом, які походять від кубооктаедрів. Отож, зі збільшенням вмісту Галію сполуки переходять від ікосаедричного до кубооктаедричного оточення для атомів Урану (рис. 16).

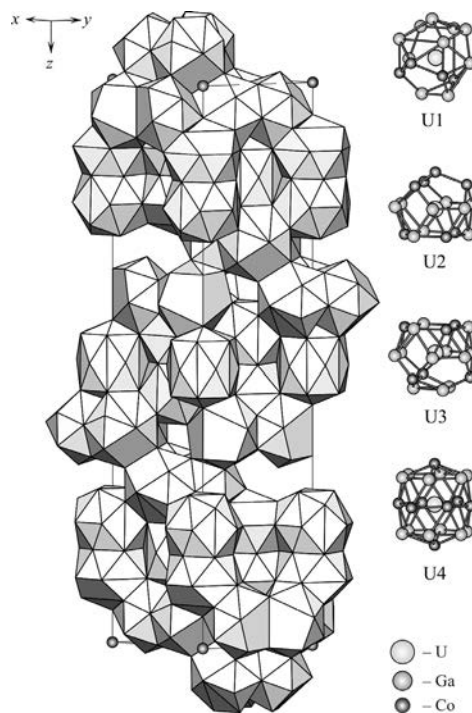


Рис. 16. Укладання поліедрів навколо атомів Урану в структурі сполуки $U_{11}Co_{17}Ga_{32}$.

За класифікацією структурних типів, яку запропонував П.І. Крип'якевич, і яка заснована на координації атома меншого розміру [7], структури досліджених у цій праці бінарних і тернарних галідів належать до семи класів. Найпоширеніша – ікосаедрична (клас 5) та тригонально-призматична (клас 10) координація атомів найменшого розміру.

ЛІТЕРАТУРА

1. Зелінський А.В. Взаємодія компонентів у потрійних системах U–{Fe, Co, Ni}–Ga: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня кандидата хім. наук: спец. 02.00.01. Неорганічна хімія – Львів, 2010. – 20 с.
2. Ellinger F.H., Elliott R.O., Cramer E.M. The plutonium – uranium system // J. Nucl. Mater. – 1959. – Vol. 1. – P. 233–243.
3. Dayan D., Kimmel G., Dariel M.P. Share-like transformation in β -stabilized U – 1.5 at.% Ga alloy; structure of the intermetallic compound U_3Ga_5 // J. Nucl. Mater. – 1985. – Vol. 135(1). – P. 40–45.
4. Андреев А.В., Белов К.П., Дерягин А.В., Казей З.А., Левитин Р.З., Меновски А., Попов Ю.Ф., Силантьев В.И. Кристаллическая структура, магнитные и магнитоупругие свойства соединения UGa_2 // Журн. exper. и теор. физики. – 1978. – Т. 75, Вып. 6(12). – С. 2351–2361.
5. Okamoto H. Ga–U (Gallium–Uranium) // J. Phase Equilibria. – 1993. – Vol. 14(1). – P. 125–126.

6. Binary Alloy Phase Diagrams: in 3 vol. / [Eds. T.B. Massalski, H. Okamoto, P.R. Subramanian, L. Kacprzak]. – Materials Park, OH: ASM, 1990. – 3589 p.
7. Крип'якевич П.И. Структурные типы интерметаллических соединений – М.: Наука, 1977. – 290 с.
8. Perricone A., Noël H. Characterization of the new uranium-nicel alloy $U_{10}Ni_{13}$ // J. Nuclear Mat. – 2001. – Vol. 299. – P. 260–263.
9. Зелінський А., Гладичевський С., Гринь Ю., Аксельруд Л., Федорчук А. Кристалічна структура сполуки $U_{11}Ni_{16}$ // Вісн. держ. ун-ту “Львівська політехніка”. Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 1997. – № 332. – С. 10–12.
10. Зелінський А., Федорчук А., Зелінська О., Ноель А. Нові інтерметалічні сполуки з високим вмістом Галію в системах U–M–Ga // Вісн. Львів. ун-ту, Сер. хім. – 2007. – Вип. 48. – С. 72–77.
11. Grin Yu.N., Rogl P., Hiebl K. Structural chemistry and magnetic behaviour of ternary uranium gallides U(Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt)Ga₅ // J. Less-Common Met. – 1986. – Vol. 121. – P. 497–505.
12. Zolnieriek Z., Szulc E. Magnetic and electrical properties of the tetragonal $U(Cu, Ni)_{2-x}Ga_{2+x}$ phases // J. Alloys Compd. – 1992. – Vol. 187. – P. 255–262.
13. Федорчук А.О. Інтерметаліди Галію та рідкісноземельних елементів. Синтез, структура, властивості: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня докт. хім. наук: спец. 02.00.01 Неорганічна хімія - Львів, 2007. – 36 с.
14. Zelinsky A., Grin Yu.N., Hiebl K., Rogl P., Noël H., Hilscher G., Schaudy G. $U(Ni_{1-x}Ga_x)_5$ novel compounds with CaCu₅-type: crystal structure and magnetism // J. Magn. Magn. Mat. – 1995. – Vol. 139. – P. 23–32.
15. Заречнюк О.С. Синтез и кристаллохимия алюминидов: автореф. дис. на соиск. науч. степени докт. хим. наук: спец. 02.00.01 Неорганическая химия – М., 1983. – 44 с.
16. Зелінський А., Федорчук А., Бодак О. Монокристалічне дослідження сполуки UFe_6Ga_6 // Вісн. Львів. ун-ту, Сер. хім. – 2004. – Вип. 44. – С. 49–53.
17. Зелінський А., Печарський В., Гринь Ю., Гібль К., Рогль П. Синтез та кристалічна структура нової тернарної сполуки UNi_4Ga_2 // Вісн. Львів. ун-ту, Сер. хім. – 2001. – Вип. 40. – С. 107–111.
18. Dwight A.E., Mueller M.H., Conner R.A., Downey J.W., Knott H. Ternary compounds with the Fe₂P-type structure // Trans. Met. Soc. AIME. – 1968. – Vol. 242. – P. 2075–2080.
19. Зелінський А.В., Федорчук А.А. Кристаллическая структура соединения $U_{2+x}Co_2Ga_{1-x}$ // Неорган. материалы. – 1995. – Т. 31, № 11. – С. 1491.
20. Grin Yu.N., Rogl P. The crystal structure of $U_4Ni_{11}Ga_{20}$ and of isotypic $U_4Pd_{11}Ga_{20}$ and $U_4Pt_{11}Ga_{20}$ compounds // J. Nucl. Mater. – 1986. – Vol. 137. – P. 89–93.
21. Zelinskiy A.V., Noël H., Tougait O., Bodak O.I., Akselrud L.G. Crystal structure of the new ternary compound $U_{11}Co_{17}Ga_{32}$ and $U_{17}Co_{43}Ga_{47}$ // IX International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds, 20–24 September 2005: Coll. Abs. – Lviv, 2005. – P. 92.

SUMMARY

Anatoliy ZELINSKIY¹, Anatoliy FEDORCHUK², Oksana ZELINSKA¹,
Roman GLADYSHEVSKIY¹

REGULARITIES IN CRYSTAL STRUCTURES OF THE COMPOUNDS
IN THE U–{Fe, Co, Ni}–Ga SYSTEMS

¹*Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla i Mefodiya St. 6, 79005 Lviv, Ukraine,
e-mail: a_zelinskiy@franko.lviv.ua*

²*S.Z. Gzhytskyj Lviv National University of Veterinary Medicine and Biotechnologies,
Pekarska St., 50, 79010 Lviv, Ukraine*

On the basis of crystallochemical analysis of the ternary intermetallides in U–{Fe, Co, Ni}–Ga systems it was found that structures of the compounds with high content of gallium keep the motif of atoms packing typical for binary gallides of uranium. Structures of the compounds with high content of transition metal keep the structural motif proper for binary intermetallics of the systems U–{Fe, Co, Ni}. In the region of equiatomic ratio of gallium and transition metal the structures of ternary compounds contain fragments typical for the compounds of binary systems. Crystal structures of ternary compounds with high amount of transition metal have icosahedral coordination of smaller atoms, and with high amount of gallium – trigonal-prismatic coordination of smaller atoms, and belong to the fifth and tenth class according to the systematics of P.I. Kripyakevych, respectively.

Keywords: crystal structure, intermetallic compound, gallium, uranium, d-elements.

РЕЗЮМЕ

**Анатолий ЗЕЛИНСКИЙ¹, Анатолий ФЕДОРЧУК², Оксана ЗЕЛИНСКАЯ¹,
Роман ГЛАДЫШЕВСКИЙ¹**

ЗАКОНОМЕРНОСТИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ СОЕДИНЕНИЙ СИСТЕМ U–{Fe, Co, Ni}–Ga

¹*Львовский национальный университет имени Ивана Франко,
ул. Кирила и Мефодия 6, 79005 Львов, Украина
e-mail: a_zelinskiy@franko.lviv.ua*

²*Львовский национальный университет ветеринарной медицины и
биотехнологий имени С.З. Гжицкого,
ул. Пекарская 50, 79010 Львов, Украина*

На основании кристаллохимического анализа тернарных интерметаллидов систем U–{Fe, Co, Ni}–Ga установлено, что структуры соединений с большим содержанием Галлия сохраняют мотив укладки атомов, характерный для бинарных галлидов Урана. Структуры соединений с большим содержанием переходного металла сохраняют структурный мотив, свойственный бинарным интерметаллидам систем U–{Fe, Co, Ni}. В области эквиатомного соотношения Галлия и переходного металла структуры тернарных соединений содержат фрагменты характерные для соединений двойных систем. Структуры тернарных интерметаллидов с большим содержанием переходного металла имеют икосаэдрическое окружение атомов меньшего размера, а с большим содержанием Галлия – тригонально-призматическое окружение атомов меньшего размера и принадлежат к 5 и 10 классу по систематике П.И. Крипякевича, соответственно.

Ключевые слова: кристаллическая структура, интерметаллическое соединение, галлий, уран, d-элемент.

Надійшла 22.10.2012.
Після доопрацювання 04.01.2013.
Прийнята до друку 20.02.2013.

Роман МАКІТРА¹, Маргарита СЕМЕНЮК²

РОЗВИТОК ПРОМИСЛОВОГО ВИДОБУТКУ НАФТИ В ГАЛИЧИНІ У XIX СТ.

¹*Інститут фізико-органічної хімії та вуглехімії ім. Л.М. Литвиненко НАН України,
вул. Наукова, 3а, 79053 Львів, Україна
e-mail: vfh@org.lviv.net*

²*Інститут геології та геохімії горючих копалин НАН України,
вул. Наукова, 3а, 79053 Львів, Україна
e-mail: igggk@mail.lviv.ua*

Приведено дані розвитку нафтовидобутку в Галичині в другій половині XIX ст., починаючи з примітивних копанок і закінчуючи шахтами з глибинним бурінням. У цей період одночасно виникла і бурхливо розвивалась нафтопереробна промисловість від простих дистиляцій до рафінерії нафти. Приведено дані різкого росту продукції за період 1880 – 1885 рр., так, що у деякі роки Галичина займала перше місце в світі за нафтовидобутку. Охарактеризовано вплив розвитку нафтової промисловості на економіку країни та на рівень життя мешканців регіону.

Ключові слова: Галичина, нафтовидобуток, дистиляція, економіка продукції.

Відомості щодо проявів нафти в Галичині зустрічаються вже з XVI ст. однак тільки на початку XIX ст. з явилися спроби застосувати її для освітлення (Геккер). Після створення Лукасевичем та Зехом нафтової лампи (1893) розпочинається вже інтенсивний її видобуток, однак до 50–60-х років нафту одержували за допомогою криниць-“копанок” із покладів [1], близьких до поверхні землі. Переможний хід освітлення нафтовими лампами сільських хатин, так і урядових будівель, промислових підприємств і, навіть, залізниць – поставив вимогу до різкого збільшення видобутку цієї цінної копалини.

Отже, ситуація змінилась – стало ясным, що основні поклади нафти лежать на значно більших глибинах, яких примітивні криниці-копанки не досягають. Тому копання криниць-шахт було закинуто і основний нафтовидобуток переорієнтувався на буріння, все глибших і глибших сверловин. До цього примушувало і зниження цін на нафту – незважаючи на все зростаючий попит, зростав і її видобуток в світі та, відповідно, вона дешевшала. Якщо в 1860 р. денний видобуток в 100 кг нафти з одного “шибу” вже уважався успішним, то декілька років пізніше копальні, які давали менше 5 центнерів (250 кг) нафти в день, вже уважались нерентабельними. Хоча, з другої сторони, коли в 1870 р. продукція одного шибу в Бібрці (Польща,

фірма Лукасевича) давала за добу 30 ц (1500 кг) нафти, то це уважалось надзвичайно великим досягненням. Вже в 1884–1885, фірма Щепановського і спілки видобувала з своїх сверловин в Слободі Рунгурській біля Печеніжина 100–250 ц нафти за добу. Очевидно, це було зумовлено не лише освоєнням нових продуктивних копалин, але й удосконаленням техніки нафтовидобутку. В першу чергу це відносилось до широкого впровадження техніки буріння, яка давала можливість добувати нафту з її глибших покладів. Сверловини з початкових 10-и метрів у глибину швидко дійшли до сотень метрів і навіть декількох кілометрів. Сама техніка буріння була відомою ще з початку 1800-х років, коли її застосовували для досягнення джерел води, але лиш при нафтовидобутку були розроблені нові методи. Коли початково сверла були закріплені на дерев'яних чи металевих штангах, які піднімалися і опускались за допомогою рук, але їх скоро замінили парові машини. У ХХ ст. удосконалили також конструкцію самих сверл – для особливо твердих порід сверла оснащувались насадками з технічних діамантів. Особливо важливим удосконаленням була подача в сверловину струї води, яка виносила назвні роздроблену породу. Зрозуміло, що такі роботи вимагали значних фінансових затрат, на які не були спроможні дрібні підприємці.

Не зовсім ясно коли, вперше в Галичині було застосовано буріння. З однієї сторони, в літературі приводиться дата 1856 р. (Борислав), тобто на 5 років скоріше, чим в Тітусвіллі, США [3], де в 1860 р. вже було десятки шибів, з другої сторони, в цьому ж джерелі згадано, що першу правдиву свердловину вибурих Роберт Домс лише в 1862 р. [3]. Можливо, що дата 1856 р. відноситься тільки до застосування буріння для облегшення праці при ручному копанні шахт, якими доходили до нафтопродукуючих верств.

Тут цікаво згадати деякі дані про самого Домса (1815–1893) – це був львівський підприємець, який окрім нафтовидобутку, займався виробництвом пива і муки та був вибраний головою Львівської промислово-торгової палати. Він заснував на вулиці Митрополита Андрея, 10 (це сьогодняшня назва) “Притулок для старців” – збіднівших підприємців, інженерів і т.п. [3].

У всякому випадку, зростання попиту на нафту та надії на великі прибутки зумовили це, що вже в 70-х роках ХІХ ст. ціле Прикарпаття покритось густою сіткою працюючих чи пошукових шахт. Був певний період, коли Галичина по своєму нафтовидобутку займала перше місце в світі. Можливості одержання великих прибутків з нафти привели до створення маси дрібних підприємств і дикої спекуляції земельними площами. Селяни – власники нафтоносних теренів, ділили землі на мікроскопічно малі ділянки і здавали в оренду чи продавали їх фінансово малозабезпеченим підприємцям для пошуку та видобутку нафти, або, пізніше воску. В результаті шахти ставились щільно одна біля другої, що приводило до конфліктів між підприємцями чи їх робітниками. Навіть викопану землю необхідно було вивозити далеко поза розроблювані терени. Водночас примітивні умови видобутку нафти, а також її перегонки, яку часто здійснювали в тимчасових дерев'яних будинках, призводили до численних нещастів і пожеж. Через стрімкий ріст продукції власники старалися добувати її якнайбільше і ціна на сировину почала знижуватись.

На Прикарпатті в тодішніх границях “коронного краю Галичини і Льодомерії” було три нафтовидобувні райони: околиці Борислава, доріччя Пруту-Бистриці та доріччя Сяну-Вислока. Однак в двох останніх видобуток нафти до 1900 р., практично, припинився внаслідок вичерпання нафтових родовищ.

Основним районом видобутку нафти на Прикарпатті, який діє і до сьогодні, був Борислав. Як згадано, присутність нафти в околицях Борислава ствердив ще в 1810–1817 Геккер [1]. Примітивні шахти-копанки для видобутку нафти були створені там ще в 1856, а в 1862 р. пробурено першу сверловину. Вирішальним в історії промислового освоєння Бориславського нафтового родовища став 1872 рік. Тоді було введено в експлуатацію залізничну колію, що з'єднала Борислав не лише з Дрогобичем, а й зі столицею монархії – Віднем (перед цим нафту возили возами в ємностях по 15 віденських центнерів (840 кг) до Дрогобича і Перемишля). Це дало поштовх до нового нафтового “буму”. І вже 1875 р. в місті діяло 75 великих і 175 малих підприємств, які видобували нафту та “земний віск”.

Оскільки багато шахт, особливо неглибоких, вичерпалися, далі виживали лише більші підприємства. Так у 1880 р. існуюча кількість 2832 шахт і сверловин у 1895 р. зменшилася до 449, а 1900 р. – їх залишилося всього 75.

Значний вплив на процес концентрації нафтової індустрії мала і регуляторна діяльність австрійського уряду. В 1860 р. австрійський уряд видав закон, у якому оголошено, що “скальна олія є особливою копалиною, для експлуатації якої треба дістати спеціальний дозвіл”, і це сприяло укрупненню нафтових підприємств. В 1886 р. на основі звіту гірничого інспектора Навратіля про умови праці на цих мініфірмах уряд поставив їх під нагляд гірничих урядів, а в 1897 р. видав розпорядження, що усі чинні шахти повинні бути сучасно обладнані і знаходитися на відстані одна від одної не менше ніж 60 м. У Галичині дотримання цих розпоряджень добивався шеф урядової гірничої секції Ф. Цехнер.

До початку 90-х рр. XIX ст., як вже згадано вище, сверловини в м. Бориславі бурили переважно ударним, часто ручним, способом. Найглибша сверловина досягала 208 м. Нафту знаходили на глибинах до 600 м, але коли ці джерела майже вичерпалися, перейдено до більш глибокого буріння. Досить швидко, в 1884 р., було пробурено сверловину “Карпатський Раточин – 1”, яка дала фонтан нафти з глибини 700 м. Після вичерпання збагачених нафтою поверхневих верств бурові сверловини почали досягати глибин до 1300, 1400 і навіть 1500 м. Великі нові пристрої відповідали вимогам сучасної техніки. З цих бурових сверловин сира нафта частково витікала під звичайним тиском природного газу, а частково її добували за допомогою помпових пристроїв. У 1883 р. в місто прибув канадський підприємець Мак Гардвей, який купив у місцевого власника право на пошуки нафти і зайнявся бурінням трьох свердловин, на яких запровадив новий спосіб механічного ударного буріння з використанням парових машин, названий “канадійкою”, яке дозволяло ввести в експлуатацію поклади, що залягали на більших глибинах. Відповідно змінилась хижачка експлуатація природних багатств і людської сили; малі незначні підприємства замінювались на більші, забезпечені сучасними допоміжними засобами і сучасним устаткуванням, які працювали на раніше недосяжних глибинах. Друга така бурильна вежа з'явилась в Східниці, і скоро вона зайняла провідне місце у видобутку нафти. Ці способи інтенсивного видобутку давали на тодішні обставини ропи аж забагато. До них долучилися продуктивні свердловини, що спричинило першу кризу у нафтовій промисловості. Загострення кризи призвело до того, що відомий американський нафтовий трест “Standard Oil Co” почав керувати нафтопереробними заводами, пропонуючи власникам гроші на будівництво сховищ для зберігання нафти, а також виплативши аванс за умови визнання права на опції за пільговими цінами. Багатьох виробників влаштовував цей договір і вони були готові віддати свої володіння тресту, щоб запобігти дешевому витоку

нафти за кордон. Одночасно австрійська держава вклала 8 млн. корон у Бориславі на будову декількох закопаних у землю контейнерів, ємністю по 1 млн т кожний, та великих складів для зберігання приватними підприємцями надлишку продукту.

Згідно з даними журналу “Нафта” (цитовано по [2]) продукція сирової нафти в районі Борислав-Тустановичі дорівнювала у 1898 р. – 13 тис. т, 1899 р. – 18 тис. т, 1900 р. – 56 тис. т, 1901 р. – 132 тис. т.

Дальший експоненціальний зріст привів до одержання в 1907 р. вже 1011590 т. Таким чином на початку 1900-х рр. Бориславський район став основним продуцентом нафтової ропи і в 1907 р. його частка складала 74% сумарної нафтової продукції Галичини.

Друге перспективне родовище знайдено приблизно 20 км від Борислава – в Східниці. Там ще в 1860-х роках викопано ряд шахт-шурфів, які давали нафту в задовільній кількості, але їх продукція суттєво зменшилась в 1880 р. В 1890-му році Г. Щепановський заложив промислову спілку з основною власницею цих земель – княгинею Любомирською. Застосувавши глибинне “канадійське” буріння, він добився значного зросту нафтовидобутку, особливо з шибу “Якуб”. Коли в 1884 р. родовище Східниця давало всього 1568 т нафти в рік, то в 1890 р. продукція, разом з поближким Уричем, зросла більше чим в 100 раз – до 185 тис. т. Однак надалі, внаслідок, мабуть, вичерпання основних нафтоносних покладів, видобуток почав систематично зменшуватись: в 1904 р. до – 72627 т, 27421 в Уричі. В 1905 р. відповідно – 60202 та 20347. В 1907 р. продукція нафти знизилась вже в три рази, порівняно до найбільш успішних 1900–1901 рр. і досягала всього 39650 т в Східниці та 13510 т в Уричі.

Наприкінці ХІХ – та на початку ХХ ст. Дрогобич і його околиці стали центром великого нафтового басейну, який майже повністю опинився в руках іноземного капіталу. На Дрогобиччині виникло кілька більших підприємств з видобутку нафти та озокериту, зокрема нафтовидобувне підприємство Клегера (Klöger), нафтоперегінне Шрайнера (Schreiner) і Герца (Herz), в самому Дрогобичі запрацював великий нафтоперегінний завод Готліба, на якому працювало до 200 робітників. У 80-х рр. ХІХ ст. місто Дрогобич перетворилось на центр нафтовидобувної промисловості Західної України – з’явилися перші іноземні капіталовкладники. До прикладу, союзові виробників “Гартенберг-Гольдгаммер” (Hartenberg-Goldhammer) належало 18 шахт, капіталовкладнику Дінглеру (Dingler) з Моравської Острави 8 шахт, Роберту Домсу з Пруссії – кілька фабрик з топлення “земного воску” (озокериту) та нафтоперегінна фабрика [4]. Тут діяло багато різних акційних товариств: “Галицько-Карпатське акціонерне нафтове товариство”, Акціонерне товариство “Східниця”, (Aktiongesellschaft “Schodnica”) “Ганноверсько-Карпатське акціонерне товариство” (Hannover-Karpathen Petroleum Aktiongesellschaft), “Галиція” (“Galizin”), “Євроойл-акціонерезельшафт” (“Eurooilaktiongesellschaft”) (“ДЕА”), “Пресер” (Presser) та ін. Якщо у 80-х рр. ХІХ ст. дрогобицькі і бориславські підприємства давали тільки 5 % всієї нафти, що видобувалася в Галичині, то в 1904 р. – 66%. Так, 1907 р. шиб “Вільно” давав з глибини 100 м 70–80 вагонів денної продукції (100 ц), що викликало нечуване зниження ціни на сировину. Неорганізована промисловість стає безсилою проти великої кількості сировини, яка продавалась за безцінь, або навіть пропадала на полях та ріках, через відсутність резервуарів для зберігання. Брак перспективного думання став причиною того, що вибух шахти “Вільно” викликав неорганізовану паніку.

Пік Бориславського нафтовидобутку припадає на 1909 р. – 1965 тис. т нафти. Цьому сприяло і те, що ручний спосіб видобутку повністю змінився механізованим – за допомогою поршневих насосів. Цей спосіб експлуатації сверловин переважав у Бориславі протягом 1907 – 1947 рр.

На жаль користь з цього нафтовидобутку мали лише чужинці, а селяни – власники перспективних нафтових земель – не маючи ні капіталів, ні технічних знань для використання цього дару Божого – продавали переважно “за псячі гроші” свою землю спекулянтам.

Але нафта використовувалась не лише як паливо чи для освітлення – у книжці К. Фалькевича [5] наведено інформацію і дані про різні продукти, одержані із нафтової ропи – від бензину до вазеліну, змазок і нафтового коксу.

Як вказано вище, пошук та розробка нафтових родовищ відбувалися на цілому прикарпатському Підгір’ї. Особливо слід вказати на південносхідну Галичину, тобто Гуцульщину, терени між Черемошом і Бистрицями. Пошуки нафти в XIX ст. проводились також в районі на південь від Долини – Калуша, але вони були мало-успішними. Зато в Пасічній – кілометрів 10 на південь від Надвірної – в 1895 р. одержано при бурінні фонтанний вибух нафти, на який поставлено шиб, що дав за 7 місяців 2492 цистерни нафти. Далі сверловина забила корком із парафіни, але після його усунення та поглиблення сверловини до 460 м продукція нафти продовжилась з виходом 9–10 цистерн місячно. Нафту відкрито і в інших гірських місцевостях, але одержані там кількості її, як правило, було незначними. Так Погар (18 км на південний захід від Сколе) в 1880 р. дав з 4-х шахт 370 т нафти за рік, а Майдан, над Луквою (30 км від Калуша) з шибом “Яніна” глибиною 488 м в 1889–1900 рр. дозволяв одержувати всього від 0,4 до 1,6 т в рік. В 1905 р. це виробництво було припинено. Такого ж порядку була в 1886–1906 рр. продукція в Пасічній над Надвірнянською Бистрицею. Більш продуктивними були шиби в Старуні, на захід від Надвірної – в 1895 р. там існувало декілька копанок, які були взаємно віддаленими на всього 3–5 м і з яких одна на протязі півтора року давали щоденно 0,6–0,7 т нафти, а інша шахта, глибиною 18 м дала за декілька днів аж 45 т. В 1885 р. фірма барона Грове здійснила там сверлення на глибину до 180 м, з яких було одержано по 15–20 барелів нафти (2,5 – 3 т). В цьому ж районі знайдено родовища в Дзвинячі, розміщені в пісковикі, які в 1886 – 1899 рр. давали по 180 – 300, а в 1890 р. навіть 800 т нафти річно, але після 1900 видобуток там впав практично до нуля. Зауважмо, що у всіх цих місцевостях знаходяться також поклади земного воску (парафіну, озокериту).

Суттєво більш продуктивними в кінці XIX ст. були родовища на південний захід від Коломиї – в міжріччі Прута і Лючі. По даних Віндакевича [2] ще в 1771 р. в Слободі Рунгурській (20 км на захід від Коломиї) була шахта глибиною 22 м, викопана в пошуках солі, де одначе появилась нафта. Тоді це нікого не цікавило – але в 1896 було там вже 6 шахт глибиною до 60 м з річною продукцією 200 – 300 т нафти. Продукція нафти в цьому районі особливо зросла в 1881 р., коли Станіслав Щепановський (St. Szczepanowski), застосовавши канадський метод буріння, добився в шахті “Ванда” потужного виходу нафти. За ним послідували й інші, і вже восени 1882 р. в Слободі Рунгурській було 80 свердловин глибиною до 120 м, а на 1900 р. кількість їх зросла до 300, правда, більшість з них не була продуктивними. Про динаміку одержання нафти в Слободі Рунгурській дають поняття наступні дані її одержання (в тонах):

Таблиця 1

Видобуток нафти в Слободі Рунгурській в 1880 – 1906 рр.

Рік	Нафта, т	Рік	Нафта, т	Рік	Нафта, т
1880	240	1885	29000	1893	7293
1881	6000	1886	24613	1895	6260
1882	14000	1887	19151	1900	4580
1883	20000	1890	16160	1902	4329
1884	22000	1892	9870	1906	4200

Як бачимо, після раптового зросту продукції нафти в 1881–1882 р. максимальна продукція тривала всього 8 років – до 1890, а далі наступив її спад до приблизно третини початкового рівня і до початку XX ст. вона утримується на постійному рівні – біля 400 т річно. Крім нафтовидобутку, Щепановський збудував у Печеніжині модерну на ті часи рафінерію (нафтоперегонне підприємство), де нагрів нафти здійснювався не в котлах, типу вживаних на спиртзаводах, а в циліндричних ємностях. Цікаво тут зауважити, що в зв'язку з раптовим економічним розвитком цих околиць вони були відокремлені від Коломийського повіту з утворенням нового, з осередком в Печеніжині.

Прояви нафти, але мало продуктивні чи непродуктивні, стверджено також в пісковикових верствах ряду інших поближких гірських місцевостей – в Прокураві, на потоці Ріпне, в Космачі і др. Річна продукція нафти в Космачі із 158 т в 1900 р. зросла до 11980 т в 1904 р., але вже 2 роки пізніше впала до 3370 т, а нові сверлення були там практично безрезультатними.

Вкажемо на поступове зменшення продуктивності родовищ в Слободі Рунгурській спочатку 1890-х рр. та Східниці з 1905 р., так що на пайку родовищ Борислав-Густановичі 1905 р. приходилось 75 % загального видобутку.

Хоча основна частина видобутої нафтової ропи вивозилася без подальшої переробки поза межі Галичини, тим не менше, у нас було створено і ряд рафінерій (НПЗ). Як вказано вище, спочатку основним продуктом були фракції, придатні для використання в лампах, керосин, інші фракції дистиляту мали меншу цінність – легкі бензинові фракції мали застосування як розчинники, а важкий остаток – для нагріву, а також як мастила, і, в деяких випадках, для одержання парафіну. Це положення одначе різко змінилось в кінці XIX ст. з винаходом двигунів внутрішнього згорання та появою автотранспорту.

Внаслідок відсутності фінансів і технічних кадрів, спочатку виникали численні невеликі підприємства з примітивною періодичною дистиляцією нафти для відбору цільових фракцій. В 1898 р. сумарна переробна здатність всіх цих фабричок, розміщених переважно в західному регіоні, дорівнювала біля 800 ц (80 т) в день. В 1882 р. цісарський уряд ввів мито на привізну нафтову ропу та нафтопродукти, яке ще було підвищене в 1887 р., що сприяло розвитку краєвої переробки ропи. Ми не маємо даних про тодішню кількість рафінерій в Галичині, тим більш в східній, але загальна їх кількість в австрійських землях, без Угорщини, в 1886 р. дорівнювала 63 і можна припустити, що більша частина із тої кількості відносилась до Галичини. Одначе ринкові умови не сприяли діяльності таких малих фабричок. До 1892 р. 12 з них припинили свою діяльність, а в 1893 р. більшість діючих фірм приступило до картельної угоди. В 1894 р. в Галичині діяло все таки 46 рафінерій.

Однією з причин необхідності нових капіталовкладень у цю промисловість була потреба модернізації технологій з метою одержання ширшого діапазону цільових продуктів – адже в результаті відкриття нових потужних родовищ в кінці XIX ст. за яких 20 років ціна нафти та нафтопродуктів знизилась майже вдвічі. Дійсна розбудова нафтопереробної промисловості була пов'язана з відкриттям потужних джерел нафти в Східниці. В 1896 р. в Дідичах збудовано модерну на цей час рафінерію “Східниця” і майже одночасно перебудовано рафінерію “Галиція” в Дрогобичі. Тут можна відмітити інтенсивну господарчу діяльність в східній Галичині Дойчебанку (Deutsche Bank) та фірми Стандарт Ойл (Standart Oil), яка саме збудувала фабрику в Дідичах і суттєво впливала на господарку цілого бориславського регіону. В 1906 р. в Галичині все ще діяла 61 рафінерія. Зауважмо, що коли в цей період сира ropa, бензин та керосин переважно експортувалися, то для очищених змазочних масел експорт почав перевищувати імпорт лише 1903 р.

Майже вся кількість видобутої в Австроугорщині нафти походила з Галичини. Про потужний розвиток нафтодобувної промисловості свідчать цифри, взяті на основі даних цісарсько-королівського Міністерства рільництва [3].

Таблиця 2

Стан видобутку в період 1886 – 1905 роках в Галичині

Рік	Продуктивність в квінталах	Грошова вигода, корони	Кількість підприємств	Кількість робітників	Число сверловин
1886	425387	3362414	180	2917	873
1890	916504	65059686	221	3729	1334
1895	1880344	8928706	218	4323	1895
1900	3472132	21113577	253	5906	2793
1903	6725078	17101312	258	5107	2859
1905	7943912	19587433	304	6659	2922

1 квінтал = 50 кг

Розглядаючи ці дані можна звернути увагу на наступні особливості:

- 1) постійний зріст видобутку нафти кожні 5 років, в середньому, в 2 рази; однак грошовий прибуток після періоду росту до 1900 р. далі помітно зменшився, причиною чого було зниження цін нафти в 1902 р. майже в 2 рази: з 5 – 7 корон за кг до приблизно 2,5 корони.
- 2) постійно з року в рік зростала кількість працюючих підприємств, діючих сверловин і зайнятих робітників, однак, значно повільніше, чим нафтовидобутку. Очевидно, причиною цього явища було удосконалення техніки буріння, що дозволяло сверлити до більших глибини, а також відкриття нових, більш потужних родовищ.
- 3) на протязі усіх 20 років, наведених в таблиці 2, кількість робітників, зайнятих в одному підприємстві, була постійною 15 – 20 чоловік. Це простежується із співставлення кількості сверловин і робітників за ці роки.

Більша частина видобутої в Галичині нафти походила із східних – Бориславського та Коломийського округів. В 1904 р. східна Галичина дала 6 609 897 квінталів (з того сам Борислав 5 460 175), а західна всього 1 662 270 квінталів. Ще чіткіше

різниця в цифрах спостерігається в 1907 р., а саме 10 784 700 на сході та всього 808 046 квінталів на заході.

Розпочатий дуже великий видобуток у Східниці немовби закриває період в історії нафтової промисловості Західної Галичини та околиць Горлиць і Кросна, колисками нафтового гірництва, але й водночас відкриває період найновішої історії з перевагою Східниці, Борислава і Тустанович. З відкриттям тих нових теренів – Борислава і Тустанович – галицька промисловість починає набирати значення все-світньої. Буріння тут дійшло до глибини 1200 – 1400 м. 1892 р. багато малих фабрик припинили своє існування через технічну відсталість, а 1893 р. виник перший картель нафтових фабрик.

У цей час з'являються перші публікації економічного змісту. В брошурі директора банку крайового А. Вротновського докладно аналізуються чинники, від яких залежав розвиток промислу та причини його занепаду. 1870 рік в історії розвитку промислу визначається звільненням від громадянського податку підприємців та передачею у власність фабрикантів будинків, в яких живуть робітники фабрик (11 квітня 1893 р. № 21 Подання Виділу крайового про пільги та умови звільнення від податків). З 1899 р. почалася підтримка розвитку нафтового промислу [6] (Wrotpowski, A., 1883). У постанові від 25 червня 1913 р. йшлося про вкладання капіталу в акційні підприємства з видобутку та переробки нафти. Привезені машини для нових фабрик давали у користування задарма, дешево продавали землю для будови фабрик, залізничні тарифи зменшували аж на 50 %.

Стрімке зростання видобутку нафти в Східній Галичині призвело до захоплення ряду підприємств іноземним капіталом, який діяв шляхом утворення акційних товариств, таких як Галицько-Карпатське нафтове товариство (1895), Східниця (1896) і ін. 1905 р. англонімецький концерн “Премсеройл” (“Premieroil”) контролював більшу частину нафтовидобутку і перероблення нафти в Галичині [4].

Однак ріст видобутку нафти, практично, не впливав на поліпшення долі працівників, зайнятих в копальнях, а також і на загальний рівень добробуту в короннім краю, хоча, без сумніву, деякі податкові відчислення в крайовий скарб відбувались. В цьому і нічого дивного при тодішніх господарчих умовах (як, подібно, і нині при т. зв. “ринковій” господарці). Адже, коли примітивні копанки могли ще виконувати всього декілька робітників, то створення більших копалень та саме буріння потребували більшої кількості робочих рук, складної техніки, спеціалістів-інженерів, отже, відповідно і великих грошових вкладів. Вже на самому початку розвитку нафтовидобування бачимо, що необхідна була участь більших землевласників, майже виключно поляків (приклад – спілка Лукасевич-Кльобасса), але згадані, як і інші дрібні місцеві підприємці, опинились скоро “поза грою” і нафтова промисловість перейшла в руки чужого, і навіть, не австрійського банкового капіталу.

Правда, бачимо, що віденський уряд, як вже згадано, боровся з явними надужиттями та нехтуванням життям і здоров'ям робітників. Особливо часті випадки траплялись в копальнях воску. Тому в 1884 р. введено т. зв. “нафтові” закони, створені гірничі інспекторати, які наглядали за безпекою виконуваних робіт, а в 1907 р. видано відповідні поліційні приписи. Тим не менше умови праці, особливо в більш ранні роки були жахливими, а винагороди мізерними, що приводило до конфліктів і страйків. Зокрема, знайдено поліційні доноси про страйки робітників на нафтових копальнях та звіт, який свідчить про шкідливі умови праці (1863 р.) (ЦДІАУ, м. Львів, ф. 146, оп. 55, спр. 16). Доля місцевих робітників і їх боротьба

за покращення свого життя описана Іваном Франком “Борислав сміється”, “*Voia constrictor*”, та Стефаном Ковалівим – “Громадські промисловці”, “Образки з Галицької Каліфорнії”.

Але як відбилось виникнення нафтової промисловості на долі первинних власників землі – дрібних галицьких селян? На жаль – в загальному негативно. Ми мало чули про селян – співучасників промислових-нафтових спілок. Вони, як правило, віддавали в оренду чи продавали свої поля за непропорційно низькими цінами. А далі? Добре було, якщо одержані гроші пішли на розширення і покращення господарства, чи купно більшої площі землі в іншій місцевості, або на оплату освіти дітей. Але дуже багатьох ці “легкі” гроші здеморалізували і остаточно вони опинились в кишенях корчмарів. Хоча, треба признати, деякі мешканці Борислава та довколишніх сіл зуміли зберегти батьківську землю, не продаючи її, а віддаючи в оренду нафтопромисловцям, переважно на 25 років і при умові грошової винагороди в розмірі ціни 20 % видобутої нафти, а також “метрівки” – договірної оплати за кожний квадратний метр землі, зайнятої копальнею. Так, що до кінця XIX ст. в Бориславі і околицях з’явилась, – доволі нечисльні українські підприємці [7]. Ще згадаємо, що коли до нафтового “буму” війтами Борислава були місцеві селяни, то після розквіту там спекулятивної нафтової горячки влада в місті перейшла в руки не українців, досить згадати такі прізвища, як Шмоль Крайсберг, Арон Крайсберг, Корнгабер. Це зрозуміло, викликало невдоволення місцевого населення, особливо з прилучених до міста близьких сіл, і справа закінчилась тим, що галицьке намісництво у Львові надало українцям право на відокремлення і утворення в Бориславі окремої християнської громади, яка проіснувала до 1939р. [8].

Треба тут згадати ще один аспект справи – майже повну відсутність української технічної інтелігенції, а можливість одержати інженерну, чи геологічну спеціалізацію була. Вже з 1855 р. у Львівській політехніці читались курси технічної хемії, в 1871 р. створено хеміко-технологічний факультет, а в 1886 р. – дослідну станцію нафтової промисловості, якою з 1891 р. керував один з нечисельних тоді українських інженерів – професор Роман Залозецький. На жаль, наші селяни в Австрії притримувались тенденції посилати дітей на студії права або теології, і лише рідко – медицини чи гуманітарних наук; технічні науки були “не в моді”. Зауважимо, що ситуація після 1900 р. і, особливо, 1918 р. почала змінюватись. Зустрічаємо, нехай спочатку нечисельні прізвища інженерів-українців, які часто закінчували освіту за кордоном, особливо гірничу в Чехії. Але це вже XX століття. До речі – подібна ситуація була і з можливими студіями у вищих військових школах, що фатально відбилось в 1914 р. на організації УСС і в 1918 – УГА. Наявних старшин вищого рангу, особливо штабових, практично не було і їх заступали в значній мірі поручники резерву.

Загалом варто відзначити, що джерелознавчі знахідки та історичні відомості лише підтверджують велику кількість та вартість нафтових і газових покладів, розташованих на теренах українських Карпат, які залягають у глибині і чекають своїх розробників.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Mikucki T.* Nafta w Polsce do połowy XIX w. // *Przemysł naftowy*. – 1938. – Т. 13, N 17. – S. 461–469.

2. Engler C., Höfer H. Das Erdöl. – Leipzig: Verlag S. Hirzel, 1909. – Bd. II. – 964 s.
3. Мельник І. Довкола Високого Замку. – Львів.: Апріорі, 2010.
4. Хонигсман Я. Проникновение иностранного капитала в нефтяную промышленность Западной Украины (1873 – 1939 гг.): автор. дисер. ... канд. эконом. наук. – Москва, 1960. – 18 с.
5. Falkiewicz K. Kopaliny i ich przetwory. – Lwów: Nakład księgarni pedagog, 1906. – 234 s.
6. Wrotnowski A. Przemysł fabryczny w Galicyi. Lwów, 1883 – 44 s.
7. Ф. 225 “Концерн французьких нафтових промислових та торгових товариств “Малопольща”, м. Львів”, оп. 4, спр. 3 “Листування, геологічні описи, карти та креслення нафтоносної ділянки у м. Бориславі”. – 57 арк.
8. Бойко Г. Участь українців в організації і праці нафтового промислу Борислава до 1939 р. // Галицька брама. – 1997. – № 1 (25). – С. 16–18.

SUMMARY

Roman MAKITRA¹, Margaryta SEMENYUK²

DEVELOPMENT OF INDUSTRIAL OIL PRODUCTION IN GALICIA IN THE NINETEENTH CENTURY

¹*L.M. Lytvynenko Institute of Physical-Organic Chemistry and Coal Chemistry
National Academy of Sciences of Ukraine
3a Naukova Str., 79060 Lviv, Ukraine
e-mail: vfh@org.lviv.net*

²*Institute of geology and geochemistry of combustible minerals
National Academy of Sciences of Ukraine
3a Naukova Str., 79053 Lviv, Ukraine*

Data on the development of oil recovery in the Halychyna region of the second half of the XIX century beginning from primitive diggings and ending in mines with deep drilling are cited. At that period 1880-1885 the oil-processing industry simultaneously appeared and rapidly developed following from simple distillation to petroleum refining. Also data on the sudden growth of production during that period of time so that in the course of some years Halychyna took the first place in oil production in the world are presented. The influence of oil industry development upon the country's economics and the level of life of the residents in this region is characterized.

Keywords: Halychyna, oil production, distillation, economics of production.

РЕЗЮМЕ

Роман МАКИТРА¹, Маргарита СЕМЕНЮК²

РАЗВИТИЕ ПРОМЫШЛЕННОЙ ДОБЫЧИ НЕФТИ В ГАЛИЧИНЕ В ХІХ ВЕКЕ

¹*Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М.Литвиненко НАН Украины
ул. Научная, 3а, 79060 Львов, Украина
e-mail: gmidyana@gmail.com
e-mail: vfh@org.lviv.net*

²*Институт геологии и геохимии горючих ископаемых НАН Украины,
ул. Научная, 3а, 79053 Львов, Украина
e-mail: igggk@mail.lviv.ua*

Приведено данные по развитию нефтедобычи в Галичине во второй половине XIX века от примитивных “копанок” до шахт с глубинным бурением. Прослежено возникновение и бурное развитие нефтеперерабатывающей промышленности от простых дистилляций до рафинирования нефти. Приведено также данные резкого роста продукции в период 1880-1885 годов, характерен тот факт, что в некоторые годы Галичина занимала первое место в мире по нефтедобыче. Охарактеризовано влияние развития нефтяной промышленности на экономику страны и на уровень жизни жителей региона.

Ключевые слова: Галичина, нефтедобыча, дистилляция, экономика продукции.

Надійшла 22.10.2012.
Після доопрацювання 04.01.2013.
Прийнята до друку 20.02.13.

МАТЕРІАЛИ

ПАМ'ЯТІ ЗАСНОВНИКА ЛЬВІВСЬКОЇ КРИСТАЛОХІМІЧНОЇ ШКОЛИ, ДІЙСНОГО ЧЛЕНА НТШ, ПРОФЕСОРА ЄВГЕНА ГЛАДИШЕВСЬКОГО (1924–2012)



На 89-му році життя зупинилося серце видатного вченого і педагога, професора Львівського національного університету імені Івана Франка Євгена Івановича Гладисhevського.

Народився Євген Іванович 14 квітня 1924 року на Львівщині в с. Реклинець в учительській сім'ї.

У перших класах початкової школи навчався в с. Реклинець. У 1933 році родина Гладисhevських переїхала в Західну Польщу в с. Ключе (повіт Олькуш, воєводство Кельце), де Євген закінчив початкову школу і продовжив навчання в гімназії. Згодом, після переїзду до Львова, навчався у Першій Українській академічній гімназії та середній школі №2 і одержав атестат зрілості як випускник Першої державної гімназії у Львові (1942 р.). Євген Гладисhevський був студентом (I–IV курс) хіміко-технологічного факультету Технічних курсів та Львівського полі-

технічного інституту (1942–1945 рр.). Закінчив навчання на хімічному факультеті Львівського державного університету імені Івана Франка (1947 р.), де залишився на викладацькій роботі.

Євген Гладисhevський пропрацював 54 роки у Львівському університеті імені Івана Франка, пройшовши шлях від асистента до професора, завідувача кафедри неорганічної хімії. На початку своєї трудової діяльності був лекційним асистентом, проводив лабораторні та практичні заняття до основних курсів з неорганічної хімії для студентів хімічного факультету та загальної хімії для студентів біологічного, географічного та геологічного факультетів.

Євген Гладисhevський активно займався науковими дослідженнями. У 1953 році Євген Іванович захистив кандидатську дисертацію “Тверді розчини на основі інтерметалічних сполук”, а у 1967 році в Московському державному університеті ім. М.В. Ломоносова – докторську дисертацію “Дослідження з кристалохімії силіцидів і германідів”. Професор Євген Гладисhevський зробив вагомий внесок у розвиток вітчизняної та світової науки в галузі кристалохімії неорганічних сполук. Наукові

дослідження професора Євгена Гладишевського вирізняються багатогранністю тематики, поєднанням аналізу та синтезу, пошуком кристалохімічних закономірностей і встановленням взаємозв'язків між структурними типами. У його науковому доробку понад 550 наукових праць, монографій, авторських свідоцтв і патентів. Вперше встановив утворення і визначив кристалічну структуру близько 850 сполук, відкрив 85 нових структурних типів; дослідив взаємодію компонентів у 700 потрібних системах. Був організатором або учасником понад 100 наукових конференцій, здійснив закордонні наукові відрядження у відомі наукові центри Польщі, Югославії, Японії, Чехословаччини, Болгарії та Швейцарії. Він започаткував проведення у Львові конференцій з кристалохімії інтерметалічних сполук, які згодом стали міжнародними і регулярно проводяться Львівським університетом. Наукові публікації професора Євгена Гладишевського широко відомі світовій науковій спільноті, що знайшло відображення у їхніх численних цитуваннях.

Євген Іванович Гладишевський – один із засновників і керівників Львівської кристалохімічної школи, доробок якої становить 20% світових досягнень у галузі. Він виховав декілька поколінь науковців, у тому числі безпосередньо був керівником 31 кандидатської та консультантом 4 докторських дисертацій.

У 1967 році Євген Гладишевський був обраний деканом хімічного факультету Львівського державного університету імені Івана Франка. У 1968 році йому присуджено вчене звання професора, і з цього ж року до 1989 року він обіймав посаду завідувача кафедри неорганічної хімії, а наступних 10 років – професора кафедри. Одночасно, в 1971 році був призначений проректором з наукової роботи університету та перебував на цій посаді впродовж 20 років. Багато зусиль приклав для вдосконалення наукової роботи Львівського університету імені Івана Франка.

Дійсний член Наукового товариства ім. Шевченка. Євген Гладишевський один із перших виступив у 1989 році з пропозицією відновлення діяльності у Львові Наукового товариства ім. Шевченка. З перших днів діяльності НТШ очолив хемічну комісію (1992–2012 рр.) і редколегію “Праць НТШ. Серія хемія і біохемія”, неодноразово виступав на наукових сесіях і віддано працював на благо товариства впродовж усього життя.

Відзначений почесними званнями заслужений діяч науки Української РСР (1979 р.), лауреат Державної премії Української РСР в галузі науки і техніки (1984 р.), нагороджений орденом “Трудового Червоного Прапора” (1976 р.), значком Мінвузу СРСР (1978 р.), грамотою Президії Верховної Ради УРСР (1984 р.), почесною грамотою Президії Верховної Ради України (1999, 2004 рр.), а також пам'ятними та ювілейними медалями; голова комітету кристалографів України (1986, 1993–2004 рр.), член Міжнародної спілки кристалографів, Соросівський професор (1994, 1995 рр.), стипендіат Президента України (1999–2012 рр.); член редакційної колегії Вісника Львівського університету (серія хімічна), Українського хімічного журналу, міжнародного журналу *Journal of Phase Equilibria*; член координаційної та видавничої рад Енциклопедії Львівського Університету, автор низки статей в Енциклопедії сучасної України.

Євген Гладишевський досягнув значних висот у професійній діяльності завдяки гострому розуму, організаторським здібностям, високій відповідальності, принциповості у поєднанні з добротою та справедливістю, чуйним ставленням до людей. Робота вимагала від нього багато сил та енергії, невичерпним джерелом яких була його родина. Він завжди користувався підтримкою і любов'ю близьких і рідних. З дружиною Тетяною Миколаївною (кандидат біологічних наук, доцент

Львівського медичного інституту) прожив 60 років. Виховав доньку Надію (лікар спортивної медицини) та сина Романа (член-кореспондент НАН України, професор, доктор хімічних наук, нині завідувач кафедри неорганічної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка), радів успіхам онуків Юрія (молодший науковий співробітник) та Лідії (аспірантка), дочекався правнуків Андрія та Роксолани.

Євген Гладишевський був цікавим співрозмовником, надзвичайно ерудованою, багатогранною особистістю. Захоплювався альпінізмом, спортом, туризмом, мисливством, був членом альпіністської та туристичної секцій товариства "Наука", керував сходженнями четвертої категорії складності. Мав другий розряд і звання молодшого інструктора з альпінізму, організовував багатоденні піші та гірськолижні походи в Карпатах. Мав перший розряд з туризму, особисто здійснив 11 зимових сходжень на найвищу вершину Карпат – Говерлу. Працював інженером з техніки безпеки високогірної аерогеологічної експедиції на Памірі, де здійснив піші та кінні походи по Алайському та Заалайському хребтах. Організував у Львівському університеті секцію парусного спорту. Був організатором водних (на парусних байдарках) походів по річках Ікві, Стиру, Дністрі, Прип'яті, Неману, Давгаві. Керував водним походом по озерах Північної Карелії III категорії складності.

Євген Гладишевський – очевидець й учасник подій міжвоєнного періоду на Закарпатті. Його спогади були використані для створення документального фільму "Срібна Земля. Хроніка Карпатської України 1919–1939".

Євген Іванович вмів згуртувати навколо себе молодь – студентів з перших курсів навчання і навіть учнів із шкільної лави. Прищеплював їм зацікавлення до хімічних досліджень, вселяв бажання займатися наукою, сприяв участі молодих науковців у конференціях різного рангу, пропагував українську науку, вмів показати, що хімія є цікавою та корисною навіть у побуті. Впродовж останніх чотирьох років відбувається обласний конкурс школярів, переможці яких нагороджуються іменними преміями професора Євгена Гладишевського.

Євген Гладишевський не зупинявся у русі вперед. Основні риси його характеру – мудрість і справедливість, поміркованість і вдячність, бадьорість і рішучість, працьовитість і завзятість у досягненні мети. Усе своє життя провів у постійному пошуку нових ідей, є для нас прикладом того, як треба працювати, як треба повністю віддавати себе улюбленій справі. Вмів щедро ділитися науковими ідеями з тими, хто поруч, вселяв віру в свої сили, показував, що тільки завдяки наполегливій праці можна досягти висот. У Євгена Івановича багато учнів, які завжди будуть вдячні йому за науку, за добро, за радість спілкування, за велику честь називатися його учнями. Світла пам'ять про Євгена Івановича Гладишевського назавжди збережеться у серцях тих, хто його знав і працював з ним.

Вдячні учні

Онуфрій БАНАХ

СПОМИНИ ПРО Т.М. ПОЛОНСЬКОГО (ДО 110-РІЧЧЯ ВІД ДНЯ НАРОДЖЕННЯ)

Тихон Максимович Полонський (2.06.1902–16.08.1999) був одним з учителів, який залишив помітний слід на моєму життєвому і науковому шляху.

Його коріння було заглиблене в зачаровану довженківську землю, мальовничий козацький край. Там він народився у родині хлібороба в селі Яблунівка Пириятинського повіту Полтавської губернії (тепер Прилуцького району Чернігівської області). У 26-річному віці Тихон Полонський здобув спеціальність фізико-хеміка, закінчивши фізико-хемічне відділення Харківського інституту народної освіти, створеного у 1921 році замість зліквідованого Харківського університету. У 1929–1932 роках навчався в аспірантурі Науково-дослідного інституту хемії. Цей інститут був створений у 1929 році на базі хемічних кафедр колишнього Харківського університету. У 1932 році університет було відновлено, а наступного року до нього приєднано Науково-дослідний інститут хемії. Упродовж 1933–1941 років Тихон Полонський працював доцентом Харківського університету й одночасно завідував лабораторією у цьому інституті. У 1936 році він захистив кандидатську дисертацію і через два роки отримав звання доцента [1–2].

До Львова Тихон Максимович прибув після закінчення Другої світової війни у складі “східноукраїнського наукового десанту”. Серед прибулих переважали вихованці Харківського університету, в їх числі був і майбутній ректор Львівського університету Євген Лазаренко (1912–1979). У 1945 році Тихон Полонський почав працювати доцентом на кафедрі фізичної та колоїдної хемії, де започаткував новий науковий напрямок – дослідження поверхневих явищ на твердих адсорбентах.

Кафедра фізичної хемії у Львівському університеті заснована ще у 1935 році. Її першим керівником аж до 1941 року був професор Віктор Кемуля (1902–1985), вихованець хемічної школи Львівського університету [3]. Після закінчення Другої світової війни кафедрі фізикоколоїдної хемії очолив доцент Дмитро Грицан (1909–1993) – представник наукової школи Харківського університету. Після його повернення до Харкова на посаду директора Науково-дослідного інституту хемії завідувати кафедрою від 1950 року став професор Олександр Юрженко (1910–1999), вихованець хемічної школи Ленінградського університету.

У 1955 році Тихон Максимович читав нам, студентам-третьокурсникам, лекційний курс із колоїдної хемії. Він був спокійний, урівноважений, говорив тихо, повільно, хоч і чітко, ніколи не підвищував голосу. На той час я працював у студентському науковому гуртку на кафедрі аналітичної хемії під керівництвом старшого викладача Олександра Комлева (1903–1972). Він також був випускником Харківського університету і земляком Тихона Полонського. Олександр Йосипович запросив мене на захист своєї кандидатської дисертації. Вона була присвячена дослідженню львівського глауконіту, що використовувався для очистки рідких

сумішей. Як виявилося, науковим керівником його дисертації був доцент Т. М. Полонський.

У 1960 році проходив черговий набір до аспірантури Львівського університету на кафедру фізичної та колоїдної хемії. Вступні екзамени з фаху у нас приймали доценти Т. Полонський і Роман Кучер (1925–1991). Я сподівався, що моїм науковим керівником буде Р. Кучер, який працював над докторською дисертацією. Проте несподівано тодішнього завідувача Олександра Юрженка було призначено ректором Одеського університету, і кафедру фізколоїдної хемії очолив доцент Полонський. Таким чином, він став моїм науковим керівником.



Колектив кафедри фізичної та колоїдної хемії (квітень 1962 р.). Зліва направо:

Сидять М. Цветков, т. Полонський, Е. Деркач, Л. Єльчишева, Р. Кучер,

У 2-му ряді В. Закордонський, А. Шкадова, О. Білецька, О. Пожидаєва, І. Малєєв,

У верхньому ряді М. Солтис, Я. Татомир, І. Сторож, Ю. Мартинюк-Лотоцький, О. Банах.

У перших числах листопада ми розмовляли з ним на кафедрі. Тихон Максимович згадував про своє навчання в аспірантурі Харківського університету:

– Тема моєї кандидатської дисертації стосувалася капілярної активності органічних речовин. А у Львові я займаюся поверхневими явищами на мінералах-алюмосилікатах.

Він розповідав про бентоніти, львівські глауконіти, і раптом згадав про автореферат дисертації геолога М. Шкабери, який досліджував кримські цеоліти.

– За хемічним складом усі вони подібні до глини, але глауконіт має зеленкуватий колір і аморфну структуру, а цеоліти є кристалічні і мікропористі. Їхні пори співмірні з розмірами звичайних молекул, через що цеоліти ще називають “молекулярними ситами”. А чи не хотів би Ти досліджувати молекулярні сита? – несподівано запитав він.

Це видавалося чимось принципово новим – просіювати молекули різних речовин крізь цеоліти, і я погодився.

– Шукай у літературі, може, щось вже опубліковано про цеоліти. Шукай, де зможеш, бо хто шукає, той завжди знаходить. Можливо, вийшла вже стаття професора Неймарка. А за той час удосконалюй свої навички складува.

У ті часи складувна справа була необхідна кожному, хто збирався займатися експериментальними дослідженнями. Необхідно було самому запаювати ампули, виготовляти скляні капіляри, згинати скляні трубки і ще багато дечого.

Досить довго я не міг нічого знайти про цеоліти у львівських бібліотеках. Тільки у хемічному реферативному журналі натрапив на заголовок статті, перекладений по-російськи. Саму статтю японською мовою можна було замовити у Москві через міжбібліотечний абонемент. Але на той час у Львові не було фахівців, які могли би прочитати японські ієрогліфи. Згодом я натрапив на англomовну статтю Ричарда Баррера (1910–1996). Він ще у 1948 році у Великобританії першим у світі синтезував цеоліт типу морденіту.

Двічі на тиждень я мав заходити на кафедру до Тихона Максимовича поговорити про свої успіхи, а решту часу проводив у бібліотеках.

Весна 1961 року виявилася гарячою і в прямому, і в переносному сенсі.

– Сподіваюся, Ти встиг вже багато вивідати у бібліотеках? – констатував Тихон Максимович. – Пора займатися синтезом цеолітів.

Я сказав, що дізнався, як проводити гідротермальні досліді.

Тепер у лабораторії закипіла робота. Упродовж двох тижнів ми працювали за методикою Р. Баррера. Я змішував розчини лугу, алюмінату й силікату натрію у великих скляних ампулах, потім запаював їх і нагрівав до 100°C в електропечі. Через кілька годин з’являвся білий осад цеоліту.

– О, нарешті, маємо перший “урожай” молекулярних сит, – з ентузіазмом промовив Тихон Максимович.

Надалі ми вирішили синтезувати цеоліти в запаяних півлітрових колбах. Для цього потрібно було інгредієнти змішувати в більших кількостях і нагрівати їх цілу ніч. Я зробив усе чітко за методикою Баррера. Зранку приходжу збирати “урожай”, відкриваю нагрівну шафу – і...! Все пропало! Вночі під тиском водяної пари колби порозривало.

Якраз тоді повернувся доцент нашої кафедри Георгій Сторож (1921–2004), який їздив зі студентами на хемічний комбінат до міста Грозного. Він повідомив, що там уже налагоджений промисловий випуск цеолітів.

Як виявилось, нас обігнали!

– Треба негайно їхати на Кавказ, – сказав Тихон Максимович. – Від них постави привезти готові цеоліти.

На хемічному комбінаті у Грозному працювали мої однокурсники Борис Черняк і Микола Шестак (теперішні доктори хемічних наук, професори). Ми зустрілися в одній із лабораторій комбінату, вони передали мені набори з гранульованими цеолітами. Я відправив їх поштою до Львова, а сам вирішив проїхатися Військово-Грузинською дорогою.

– Ану, розкажи, розкажи про Військово-Грузинську дорогу, – попросив Тихон Максимович, коли я зайшов до нього на кафедру.

– Рейсовий автобус їде з Грозного до Орджонікідзе (його стара назва Владикавказ) біля двох годин. Далі починається Військово-Грузинська дорога. Швидко міняється рельєф, дорога піднімається вгору, стає вужчою і звивистою. У долині лежать села Балі, Джхі, над ними видніються дзоти часів Другої світової війни. Сама дорога висічена у масивних кам'яних скалах. Так званий “смертельний поворот” – дуже вузька і звивиста ділянка, де часто трапляються автокатастрофи. Двом машинам там важко розминутися. Далі ще одна така сама ділянка – називається “Пронеси, Господи”. А при погляді вгору на фоні яскравого блакитного неба вимальовуються величні блискучі вершини, окутані серпанком хмар. Коли в'їхали до містечка Казбеги, водій звернув увагу на руїни старовинного замку цариці Тамар і такий же старий монастир. Між двома гірськими хребтами там прокладений висячий міст. Ми проїхали ще трохи, і водій зупинив автобус, запропонувавши поглянути вниз на ріку Терек. Ми стали на краю урвища: прямовисна скала тут нагадує стіну висотного будинку. Суворі, дика краса. Стає моторошно і перехоплює подих. Це Дар'яльська ущелина.

Тихон Максимович слухав, не перебиваючи.

– Все це дуже цікаво. А тепер не забудь, що тобі через 2 дні здавати кандидатський іспит із філософії.

Після літніх канікул із деканату надійшло розпорядження відправити когось із працівників кафедри на сільськогосподарські роботи зі студентами. Доцент Полонський “поблагословив” мене і лаборанта Віктора Закордонського (тепер доцента кафедри) керувати групою, що виїжджала до села Вербівка на Кіровоградщину. Через місяць ми повернулися, і Тихон Максимович каже до мене:

– Ти вже маєш немалий досвід роботи з учнями у школі, а також зі студентами в колгоспі. Ще покеруй дипломною роботою. У мене є одна студентка-п'ятикурсниця. Ти парубок, якщо добре закеруєш, то ще й погуляємо на весіллі.

Але стосовно останньої пропозиції я вже мав власні плани. Через чотири місяці Тихон Максимович “поблагословив” мене вже як весільний староста.



Т. Полонський у банкетному залі. 10.02.1962 р. Львів.

У травні 1962 року в Одесі відбулася V Всесоюзна конференція з колоїдної хемії. Тихон Полонський, як все ще молодий завкафедри, вирішив відрядити туди велику делегацію – трьох доцентів і двох аспірантів [4]. На конференції він виступив із доповіддю про дослідження бентонітів [5]. Також там прозвучали доповіді про дослідження цеолітів, зокрема професора Ізраїля Неймарка (1907–1997) з київського Інституту фізичної хемії АН УРСР, а також провідних грузинських учених.

У контексті відзначення 300-річчя Львівського університету було відкрито в Луцьку на початку 1960-их років загальнонауковий факультет. Він мав готувати кадри для потреб місцевої промисловости, сільського господарства і шкільної освіти, і підпорядковувався Львівському університетові. Згодом на його базі виріс нинішній Луцький національний технічний університет. У 1962 році Тихона Полонського разом із доцентом кафедри аналітичної хемії Романом Головатим (1902–1978), також вихованцем Харківського університету, було відряджено до Луцька допомогти організувати навчальний процес. Однією з перших викладачів новоствореного факультету стала Людмила Стрільчук (тепер доцентка Луцького національного технічного університету). Планувалося поповнювати викладацький склад за рахунок випускників аспірантури Львівського університету.

Наступного року закінчився термін мого навчання в аспірантурі, і Тихон Максимович запропонував їхати до Луцька:

– Це тихе українське місто. Будеш там і цар, і Бог. А досліди можна продовжувати у нас на кафедрі.



У науковій лабораторії. Т. Полонський (зліва), О. Банах. 6.05.1963 р. Львів.

У Луцьку мені довелося організувати лабораторію для продовження цеолітних досліджень. На той час ми з Тихоном Максимовичем встигли підготувати п'ять наукових статей на цю тематику. Щоправда, лише для однієї він погодився бути співавтором [6]. Зате до цеолітних досліджень долучилася Людмила Стрільчук. Нам Тихон Максимович радив нав'язати контакти з професором Неймарком.

У жовтні 1965 року ми розмовляли з І. Є. Неймарком. Я розповів, що працюю над розділенням рідких сумішей на цеолітах.

– Так це ж тема для цілого науково-дослідного інституту, а не окремого дисертанта, яким би він геніальним не був. А де Ви працюєте? У Луцьку? Я навіть не знаю, де той Луцьк. А хіба всі викладачі зобов'язані робити дисертацію?

Одним словом, стало зрозуміло, що цеолітна тематика може успішно розвиватися лише у великих наукових центрах, таких як Київ, Москва або Тбілісі.

Із Тихоном Максимовичем ми продовжували спілкуватися досить часто, він доручав мені читати лекційний матеріал про цеоліти за програмою спецкурсу “Поверхневі явища”, який викладали у них на кафедрі.

У червні 1969 року відбувалася III Всесоюзна нарада зі сорбентів у Ленінграді (тепер Санкт-Петербург). Там я познайомився з ученими з Тбілісі, які займалися цеолітними дослідженнями – академіком Георгієм Цицишвілі і його соратником Теймуразом Андронікашвілі. Саме завдяки грузинській науковій школі сформувалася Львівська цеолітно-хроматографічна група [7].

Зерна цеолітної науки у Львові були посіяні Тихоном Максимовичем, проросли на благодатній волинській землі, заволоділи під теплим грузинським сонцем, щоби повернутися добрим урожаєм до Львова.

ЛІТЕРАТУРА

1. 100 років від дня народження Тихона Максимовича Полонського // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. – 2003. – Вип. 43. – С. 265–266.
2. *Закордонський В., Солтис М.* Життєвий і творчий шлях Тихона Максимовича Полонського // Праці НТШ. Хемія і біохемія. – 2008. – Вип. 21. – С. 218–223.
3. *Ковальчук Є.П.* Кафедра фізичної та колоїдної хімії (до 60-річчя утворення) // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. – 1995. – Вип. 34. – С. 90–112.
4. *Банах О.* Спомини про академіка Романа Кучера (до 85-річчя від дня народження) // Праці НТШ. Хемія і біохемія. – 2010. – Т. 25. – С. 218–223; // Бюл. Зах. наук. центру. – 2010. – 232–237.
5. *Полонський Т.М.* Исследование изменения внутренней поверхности в катионзамещенных бентонитах методом десорбции этиленгликоля // Пятая Всесоюзная конференция по коллоидной химии. Одесса, май 1962 г. Тез. докл. – М.: Изд-во АН СССР, 1962. – С. 210–211.
6. *Банах О. С., Полонський Т. М.* Молекулярні сита і рідкофазна адсорбція (Літературний огляд) // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. – 1964. – С. 15–21.
7. *Банах О. С.* Львівська цеолітно-хроматографічна група // Ж. хроматограф. т-ва. – 2008. – Т. 8, № 3–4. – С. 39–49.

Онуфрій БАНАХ

СПОМИНИ ПРО ПРОФЕСОРА М. ТУРКЕВИЧА (ДО 100-РІЧЧЯ ВІД ДНЯ НАРОДЖЕННЯ)



Микола Михайлович Туркевич (1912–1989) належить до сузір'я учених-хеміків, які творили наукову славу Львова в другій половині ХХ століття.

На жаль, мені не пощастило бути учнем шановного професора, ані працювати під його безпосереднім керівництвом. Тим не менше, спробую відтворити короткі епізоди з нашого знайомства, розглядаючи їх крізь призму суб'єктивних вражень.

Уперше мені довелося побачити цю людину у 1965 році на засіданні вченої ради хемічного факультету Львівського університету ім. Івана Франка. Тоді проводився захист кандидатської дисертації з органічної хемії. Мені запам'яталося його висловлювання на предмет дослідження ефірів фосфорних кислот:

– Та яка це наука? Що це за формулювання? Хіба ці сполуки є елементарно-органічними?

Здавалося, що цю дисертацію буде провалено. А професор продовжував далі:

– Та дочитавши дисертацію до кінця, я переконався, що це дуже цікава робота.

Пройшло 12 років, я вже працював у Львівському медичному інституті на кафедрі загальної гігієни. Тут починала формуватися Львівська цеолітно-хроматографічна група. Ми досліджували синтетичні і природні цеоліти та за їхньою допомогою визначали вміст забрудників у повітрі. Цеолітами я захопився ще під час проходження аспірантури у Львівському університеті і продовжував їх дослідження на викладацькій роботі в Луцьку.

Навесні 1977 року до мене звернувся Роман Баранський (1938–2010), викладач Українського поліграфічного інституту. Він був зайнятий пошуком теми майбутньої дисертації і розповів, що вже підходив до професора Туркевича разом з Іваном Курницьким, який раніше захистив дисертацію під його керівництвом. Проте маститий професор був категоричним:

– Прошу показати мені Ваші наукові здобутки.

– Але ж я їх ще не маю.

– Ну, якщо не маєте, то я можу зачекати.

Вдруге вони зустрілися через кілька років уже на захисті дисертації Романа Баранського. За той час Роман Іванович став одним із найактивніших учасників Львівської цеолітно-хроматографічної групи. Микола Туркевич, як член спеціалізованої вченої ради Львівського політехнічного інституту, голосував за присудження йому наукового ступеня кандидата хемічних наук.

Восени 1977 року я подав документи на посаду асистента кафедри фізичної та колоїдної хемії Львівського медінституту. Мене запросив професор Сергій Міскіджян (1910–1985). На його кафедрі проводилися дослідження інгібіторів корозії металів, і Сергій Павлович, очевидно, розраховував на вливання “свіжої крові” до експериментальної роботи. Професор Туркевич був членом конкурсної комісії фармацевтичного факультету, котра заслуховувала претендентів на цю посаду, і наполегливо допитувався у мене:

– Де Ви працювали після закінчення аспірантури?

Я відповів, що в Луцьку, викладачем факультету, котрий належав до Львівського політехнічного інституту.

– А якою науковою проблемою Ви займалися?

– Досліджував синтетичні цеоліти методом газової хроматографії.

– А чим Ви хотіли би займатися на кафедрі фізикоїдної хемії?

– Хотів би займатися тим, що і в Луцьку.

Тут Микола Михайлович повернувся до професора Міскіджяна:

– Ви чуєте, Сергію Павловичу? Тим, що і в Луцьку!

А потім знову до мене:

– А хто Вам це дозволить?

Згодом я зрозумів, наскільки він був далекоглядним.

На 16 березня 1978 року була запланована публічна лекція Миколи Туркевича на тему “Шляхи пошуку нових лікарських речовин”. Мені хотілося ознайомитися з манерою викладання знаменитого професора, і я прийшов у зал наукової бібліотеки медінституту на теперішній вулиці Січових Стрільців. Як я й очікував, виклад був бездоганим. Вражав широкий світогляд і знання наукових шкіл. Запам’яталася характерна львівська вимова шановного професора. Так, наприклад, формулу води він вимовляв “Га-два-о”. Також професор був твердим прихильником уніфікації хемічних термінів. Все це видавало в ньому фахівця ще старого, дорадянського вишколу. Одночасно з тим він розповідав про найновіші досягнення в галузі синтезу речовин. З усього було зрозуміло, що йдеться про його власну наукову школу.

6 жовтня 1981 року у Львівському медінституті відбувалася чергова студентська наукова конференція. Серед доповідачів був Олександр Тимкевич, один з учасників Львівської цеолітно-хроматографічної групи. Його робота стосувалася хроматографічного визначення мікроконцентрацій чадного газу в забрудненому повітрі. Оскільки в нашому інституті не була передбачена спеціалізована хемічна секція, ми подали доповідь на секцію “Аналіз і синтез біологічно активних речовин”. Робота Тимкевича була відзначена в Києві як найкраща. Проте професор Туркевич, який очолював журі, оцінив її інакше:

– Доповідь Тимкевича, порівняно з іншими, має найкращі ілюстрації, але її фармацевтична цінність нульова.

Я зауважив, що на конкурс студентських робіт у Києві вона завоювала I місце і була нагороджена грамотою Міністерства вищої та середньої спеціальної освіти. Але професор різко заперечив:

– Нехай вони собі там нагороджують, кого хочуть і як хочуть, а для нас важливе її фармацевтичне значення.

З того, що в залі запанувала гнітюча мовчанка, стало зрозуміло, що з професором Туркевичем не сперечаються.

Попри заняття фармацією Микола Михайлович за своїм науковим вишколом і переконаннями був справжнім хеміком. Щобільше, він був найавторитетнішим хеміком у Львівському медичному інституті. З цієї причини його обирали до складу правління Львівської обласної організації Всесоюзного хемічного товариства (ВХТ) ім. Дмитра Менделєєва. У медичному інституті діяв первинний осередок ВХТ, і певний час мені довелося його очолювати. У лютому 1984 року мали відбутися чергові звітно-виборні збори. Професор Туркевич, який курував роботу нашого осередку, викликав мене для попередньої розмови. Досі такі збори, як правило, готувалися слабо, до цього вже звикли. Микола Михайлович сердито запитав:

– А фінансовий звіт ревізійної комісії ви маєте?

Знаючи його принциповість і вимогливість, навіть прискіпливість, я зібрав усю необхідну документацію завчасно.

– Звіт маю.

Настрій професора вмить змінився. Він повеселішав і вже з інтересом запитав:

– А кого Ви рекомендуєте обрати новим головою осередку, кого ввести до складу правління?

Я показав йому список кандидатур. Від його поганого настрою не лишилося й сліду.

Збори проходили за традиційним сценарієм. Спочатку мала бути прочитана лекція, потім відбувалися дебати. Професор Туркевич гаряче підтримував цю традицію. Він надавав великого значення номенклатурі хемічних речовин і його сьогоднішня лекція стосувалася саме цього питання:

– Не забувайте, що кожна хемічна сполука, як і всяка людина, має своє законне ім'я.

Новим головою медінститутського осередку ВХТ став Дмитро Луцевич, який тоді працював асистентом кафедри загальної і неорганічної хемії. Свій шлях у науку він починав із дослідження цеолітів у студентському хемічному гуртку, який вів я, коли проходив аспірантуру, а кандидатську дисертацію захищав під керівництвом професора Туркевича.

Якось проректор із наукової роботи Євген Панасюк (1928–2001) доручив мені узгодити із професором Туркевичем можливість синтезу в його лабораторії одного з реактивів. Коли я зайшов на кафедру фармацевтичної хемії, була п'ятниця, кінець робочого дня. Микола Михайлович був не в гуморі:

– Чому приходите тоді, як я не маю часу?

– Це доручення проректора Панасюка.

– Я не маю часу, я збираюся у відрядження. Де Ви були минулого понеділка?

– Ми не домовлялися про понеділок. Та й всі дні тижня були зайняті.

– Ми завжди всі зайняті.

– Коли ж ми зможемо поговорити?

– Тоді, як буду мати час.

У цей момент до кабінету зайшов професор Василь Крамаренко (1916–1998), і розмова припинилася. Зрештою, до Туркевича у цій справі ми більше не звертали-ся, оскільки питання вирішилося саме по собі.

9 червня 1986 року відбувалося засідання проблемної комісії з фармації. На ньому заслуховувались результати виконання трьох кандидатських і моєї докторської дисертації. Я доповідав останнім. Моя тема стосувалася дослідження модифікованих цеолітів і використання їх для аналізу мікроконцентрацій газів-за-

брудників повітря. Надійшло багато запитань. Микола Михайлович, як завжди, був гострим:

– У Вашому виступі я чую якусь мішанину, не розумію, для чого саме призначені цеоліти – для визначення забруднень повітря, чи для його очистки?

– Якраз для цієї “мішанини” вони й призначені – одні модифікації для аналізу, інші – для очистки.

– А чому Ви вносите плутанину в назві чадного газу? “Окис вуглецю”, “моноокис вуглецю”, ще й “монооксид вуглецю”?

– Справді, це плутанина, але придумав її не я. Всі ці терміни використовуються у сучасних виданнях.

Врешті головуєчий запитав Туркевича:

– Чи Ви задоволені відповідями дисертанта?

– Так, цілком.

17 жовтня 1987 року відзначали 75-річний ювілей від дня народження шановного професора. В актовій залі медінституту зібралися викладачі фармацевтичного факультету, студенти, друзі й колеги. За столом президії головував проректор із навчальної роботи Борис Зименковський (нинішній ректор Львівського національного медичного університету ім. Данила Галицького). Він тепло привітав ювіляра, відзначивши його наукові заслуги і називаючи себе його учнем.

Завідувач кафедри фармацевтичної хемії професорка Олена Владзімирська розповіла про творчий шлях свого учителя:

– Хочу наголосити, що Микола Михайлович є інженером, хеміком-синтетиком, кандидатом хемічних наук, доктором технічних наук, доктором фармацевтичних наук, заслуженим винахідником України, винахідником СРСР, відмінником охорони здоров’я. Він був деканом фармацевтичного факультету і багаторічним завідувачем кафедри фармацевтичної хемії, де створив потужну наукову школу. Її фундаментом стали 200-річні традиції наукових взаємин зі шведськими, французькими, російськими, бельгійськими і німецькими школами. Можливо, не всі знають, що професор Туркевич вільно користується двома десятками мов, а п’ятьма іноземними розмовляє досконально. А ще майстерно грає на флейті, контрабасі, гітарі, і навіть певний час виступав у складі театрального оркестру.

Потім промовляв шановний ювіляр:

– Батько мені заповідав: “Иди, сину, в науку, бо гряде війна. Війна негуманна, а наука гуманна”. Коли я навчався у гімназії в Бродах, то вподобав собі загальну хемію. Вдома виконував експерименти, вони час від часу закінчувалися пожежею на робочому столі. Коли я зайнявся загальною хемією, то переконався, що спочатку треба вивчити фізичну хемію. А щоб опанувати її, треба знати вищу математику. Тоді я зрозумів, що людина науки без вищої математики жити не зможе. Ще перед I курсом Політехніки я вже знав усе, що було зроблено у математиці до Ляйбніца. Довший час вважали, що на ньому все скінчилося. Всі диференціали, інтеграли, що Ляйбніц усе зробив. А в Політехніці я зацікавився високомолекулярними сполуками, вони видавалися мені загадовими. Коли я працював у професора Пілята, то захопився нафтовими кислотами і сульфокислотами. На той час формули для цих речовин ще не були встановлені.

У слові “речовини” шановний професор робив наголос на другому складі.

– Від 1931 року я був асистентом, а в 1937-му став ад’юнкт. Ад’юнкт – це помічник доктора, який виконує всю роботу. Під керівництвом Станіслава Пілята я у 1939 році захистив дисертацію і став доктором технічних наук. Потім працю-

вав у Львівському університеті. Але все перервав напад Гітлера на Польщу і Радянський Союз. У 1941-му професора Пілята розстріляли німці. А від 1945 року я розпочав у Львівському медінституті синтезувати тіазолідини. У мене було багато учнів, і вони ще не знали, що закладають основи досі невідомих гетероциклічних сполук.

Однією з учениць професора Туркевича була завідувачка кафедри фармакогнозії Любов Ладна, голова Львівського фармацевтичного товариства:

– Нас професор настановляв: “Чи Ви зможете працювати після того, якщо дев’ять ваших дослідів виявляться невдалими? Чи будете продовжувати експеримент? Чи вистарчить у Вас сили і здоров’я? Якби було все так легко в науці, то все давно вже зробили б до Вас. Тому готуйте себе до повсякденної, копіткої і важкої роботи”.

При цьому Любов Яківна згадала, що професор Туркевич дуже багато працював. Одного разу він призначив студентам консультацію навіть на Новий рік на 10 годину ранку.

Потім на трибуну вийшов професор Василь Крамаренко, завідувач кафедри токсикологічної та аналітичної хемії:

– Я є найстаршим серед учнів професора Туркевича. Хоча у 1948 році став керувати кафедрою, мені потрібно було ще захистити докторську дисертацію. Науковим керівником був Микола Михайлович. Він підготував кандидатів і докторів з фармації більше, аніж усі завідувачі фармацевтичних кафедр у цілому Радянському Союзі разом. Якось до Львова спеціальним рейсом прибув командир загону космонавтів генерал-майор Володимир Шаталов. Йому потрібна була консультація професора Туркевича. Очевидно, консультантів такого рівня у Москві не було.

Від імени Львівської обласної організації ВХТ привітав ювіляра доцент Йосиф Комариця (тепер професор медуніверситету) і вручив диплом ВХТ за багаторічну і плідну діяльність.

Через 2 дні я зайшов до професора Туркевича на кафедру, щоби подарувати йому касету із записом святкування. Він був зворушений цим, запросив мене до кабінету і багато розповідав про себе. Зокрема про те, як навчаючись у гімназії, самотужки вивчав вищу математику, фізичну і загальну хемію за I академічний курс, а також мову есперанто, яка допомогла йому опанувати добрий десяток європейських мов. Тут він зауважив, що дехто з нинішніх науковців і однієї іноземної мови, як слід, не знає:

– Один із них навіть не вмів, як слід, вимовити прізвище Гете. Та жоден із німців не зрозумів, про кого ви говорите. “Ми не знаємо ніякого Гете, ні Гьоте”. А скажете “Goethe” – і почуєте: “О, це велика людина!”.

Крім усього, Микола Михайлович був ще й членом медінститутської екзаменаційної комісії з іноземних мов і приймав іспити за програмою кандидатського мінімуму.

16 листопада 1987 року у Львівському медінституті відбувався традиційний актовий день. Професор Туркевич виступав з актовою промовою “Лікарські засоби, їх синтез і перспективи подальшого використання”. Почавши від середньовічного вченого Парацельса, він докладно розповів про досягнення кафедри фармацевтичної хемії, якою йому довелося керувати понад 30 років. За цей час він створив наукову школу з хемії тіазолідинів та 1,3-тіазанів, яка стала добре відомою у світі. Професор Туркевич підготував цілу плеяду вчених – 20 докторів і 75 кандидатів наук, опублікував близько 500 наукових праць, десятки книг, отримав понад 60

авторських свідоцтв і 11 закордонних патентів на винаходи. Не всякий наш учений може похвалитися такими науковими здобутками.

Хочу завершити свої спогади словами з притчі, котру я чув від шановного професора:

– Якось астроном, спостерігаючи у надчутливий телескоп за темною ділянкою зоряного неба, побачив мерехтіння нової, ледь помітної зірки. Зрадівши такому відкриттю, він звернувся до неї: “Зірко, зірко! Що є найкраще у світі?”. А вона відповіла: “Найкращою є наука, бо якби не було науки, мене б ніколи не змогли побачити. А прийде час, і люди зможуть побачити й інші зірки, розташовані значно далі, а колись зможуть ще й дістатися до нас”.

Онуфрій БАНАХ

ДО ІСТОРІЇ ЛУЦЬКОГО ЗНФ ПРИ ЛЬВІВСЬКОМУ УНІВЕРСИТЕТІ

Мабуть, не всі знають, що 50 років тому при Львівському університеті ім. Івана Франка було відкрито два загальнонаукові факультети – у Луцьку і Кременці. 29 березня 1962 року вийшов наказ Міністра вищої і середньої спеціальної освіти УРСР відносно розширення мережі вищих навчальних закладів із метою підготовки спеціалістів для місцевої промисловості і сільського господарства.

Навесні 1962 року розпочалася вступна кампанія до Луцького загальнонаукового факультету (ЛЗНФ). Набір студентів проводився на 4 відділення: гуманітарне, математичне, агробіологічне й економічне. Наказом ректора Львівського університету Євгена Лазаренка (1912–1979) від 4 травня 1962 року була сформована група університетських працівників для забезпечення умов проведення першої екзаменаційної сесії. Відповідальним було призначено декана факультету іноземних мов М. Войтюка. Наказом ректора ЛДУ від 24 травня 1962 року першим деканом ЛЗНФ призначено старшого викладача кандидата історичних наук Івана Гайдая (1920–1978), який досі працював у Луцькому педагогічному інституті ім. Лесі Українки. На посаду секретаря ЛЗНФ 8 червня 1962 року зараховано Ольгу Царук.

12 червня 1962 року була створена комісія для відбору вступників на перший курс ЛЗНФ, яку очолили декан І. Гайдай і старший викладач кафедри філософії Львівського університету М. Легкий. Наступного дня до Луцька прибули екзаматори з історії, української мови і літератури, російської мови і літератури, іноземних мов, математики, фізики, хемії та географії – всього 29 осіб. Серед них, зокрема, були доцент кафедри фізколоїдної хемії Микола Цвєтков (1920–2005) і виконувач обов'язків доцента кафедри неорганічної хемії Олег Заречнюк (1923–2002).

Для налагодження навчального процесу на ЛЗНФ також запрошували вчителів середніх навчальних закладів Луцька, а для начитування лекційного матеріалу скерувували спеціалістів зі Львівського університету. Зокрема, на початку 1963 року було відряджено завідувача кафедри фізколоїдної хемії доцента Тихона Полонського (1902–1999) і завідувача кафедри аналітичної хемії доцента Романа Головатого (1902–1978). Організацією студентської бібліотеки в ЛЗНФ займався директор університетської книгозбірні І. Дідусь.

Для підсилення викладацького корпусу влітку 1963 року Львівський університет скерував до Луцька цілу когорту випускників аспірантури – біологів, істориків, філологів, фізиків. У листопаді 1963 року прибув і я. Наприкінці 1964 року колектив штатних працівників ЛЗНФ налічував понад 20 осіб. Хемічна група, зокрема, складалася з двох викладачів – Людмили Стрільчук і Онуфрія Банаха, завідувачки лабораторії Оксани Тушкан і лаборантки Олександри Соловйової. Ми з Людмилою Стрільчук забезпечували лабораторні та практичні заняття, окрім того, я чи-

тав лекції з неорганічної та фізикоїдної хемії. Для начитування лекційного курсу з органічної хемії приїжджали фахівці зі Львівського університету.

Спочатку власного приміщення факультет не мав. Проте наступного, 1963 року Луцька міська рада передала нам двоповерховий будинок тільки-но ліквідованої Волинської духовної семінарії, що на теперішній вулиці Волі, 2. На час мого приїзду тут завершувалися будівельні роботи і реконструкція. Були заплановані дві лекційні аудиторії, кабінети біології та фізики, а також хемічна лабораторія, для якої відвели три великі семінарські кімнати на другому поверсі. Коли ми з деканом І. Гайдаєм оглядали їх, він промовив:

– Маєш можливість добре попрацювати. Доводь усе до ладу, обладнуй лабораторію і налагоджуй тут наукову роботу.



Зліва направо: О. Соловйова, О. Банах, І. Гайдай, Л. Стрільчук, О. Тушкан
(жовтень 1964 р.).

Майбутню лабораторію ще треба було забезпечити приладами, реактивами і хемічним посудом, аби вона могла функціонувати на належному рівні. За усім цим доводилося їздити до Львова, Києва, Москви та Ленінграда.

На початках передбачалася заочна форма підготовки спеціалістів. Від 1965 року було організовано ще й вечірнє навчання. Після цього студенти першого і другого наборів, які закінчили 3-річний вишкіл, продовжували навчання в інших вишах відповідно до обраного профілю. Варто зазначити, що упродовж 1963–1966 років спостерігався значний конкурс при наборах студентів. Немалим було і педагогічне навантаження, яке сягало понад 1000 годин на рік для кожного викладача. Проте надалі ухвалою Міністерства ВССО УРСР навчальний термін на базі ЛЗНФ був обмежений до двох років, оскільки продовжувалися труднощі із залученням кваліфікованих викладачів.

Наступником Івана Гайдая на посаді декана став кандидат історичних наук Василь Плисюк, учасник “аспірантського десанту” зі Львова 1963 року. Його було призначено у 1965 році, а заступником – Петра Борковського, працівника Волинського обкому КПУ.



Підготовка до заняття з органічної хемії (жовтень 1964 р.).
Зліва направо: Л. Стрільчук, О. Банах, О. Соловйова, О. Тушкан.



В. Плисюк.



П. Борковський.

Проте скоро між ними розпочалася конкурентна боротьба за посаду декана. Це був неспокійний і драматичний період. Упродовж усього 1966 року до Луцька навідувалися представники Міністерства ВССО УРСР, Львівського університету та місцевих органів влади. І як результат, наприкінці грудня 1966 року надійшло новорічне поздоровлення” у вигляді наказу про передачу ЛЗНФ у підпорядкування Луцькому педагогічному інституті ім. Лесі Українки. На практиці це означало ліквідацію факультету. До педінституту передали гуманітарне і математичне відділення ЛЗНФ. Оскільки спеціалістів агробіологічного й економічного профілю педінститут не мав, набір абітурієнтів на ці відділення було припинено. Приміщення навчального корпусу разом із хемічною лабораторією перейшло до новоствореного Луцького відділення загальнотехнічного факультету (ЛЗТФ), підпорядкованого Київському автомобільно-дорожньому інституті. Згодом ЛЗТФ став базою теперішнього Луцького національного технічного університету.

РОЗДІЛ II
БІОХІМІЯ

УДК: 547.963.1:543.9

**Володимир АНТОНЮК^{1,2}, Лідія ПАНЧАК², Марина СТАРИКОВИЧ¹,
Ростислав СТОЙКА¹**

НОВІ МАНОЗОСПЕЦИФІЧНІ ЛЕКТИНИ ОДНОДОЛЬНИХ РОСЛИН. ОЧИСТКА ТА ПОРІВНЯЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА

¹Інститут біології клітини НАН України,
вул. Драгоманова 14/16, 79005 Львів, Україна

²Львівський національний медичний університет імені Данила Галицького
вул. Пекарська, 69, 79010 Львів, Україна
e-mail: antonyuk@meduniv.lviv.ua

*Здійснено пошук нових манозоспецифічних лектинів серед однодольних рослин, які відносяться до різних родин, в результаті якого знайдено ряд нових лектинів. Для очищених лектинів досліджена взаємодія з ключовими вуглеводами та глікопротеїнами. Відібрано декілька нових лектинів для подальшого більш детального дослідження. Для лектинів з кореневищ *Hemerocallis fulva* та цибулин *Hyacinthella acutiloba* визначено основні фізико-хімічні характеристики, досліджено взаємодію з еритроцитами людини і тварин та встановлено вуглеводну специфічність.*

Ключові слова: D-манозоспецифічні лектини, пошук, властивості, однодольні.

ВСТУП

Лектини – це білки або глікопротеїни неімунної природи, які мають щонайменше один некаталітичний домен, який селективно і зворотно зв'язує моно- або олігосахариди, не викликаючи при цьому їхнього хімічного перетворення. Лектини знайдені у рослин, грибів, тварин, мікроорганізмів і вірусів, де виконують різноманітні біологічні функції, що пов'язані з розпізнаванням вуглеводних детермінант на поверхні клітин. Результатом такого розпізнавання може бути розвиток інфекційного процесу, наприклад, проникнення часточок вірусу у клітини макроорганізму [1], симбіоз у мікоризних грибів [2], або стимуляція захисних реакцій організму під час захисту проти інфекції [3].

На сьогоднішній день лектини є важливими біотехнологічними інструментами і мають широке застосування в біології, медицині і сільському господарстві.

Важливою групою є манозоспецифічні лектини однодольних рослин. Ці лектини, на відміну від манозоспецифічних лектинів дводольних рослин (зокрема, родини бобових), як правило, не зв'язують D-глюкозу і її похідні. Маючи високу селективність до манозильних ланцюгів у складі макромолекул вони знайшли практичне застосування, оскільки такі структури відіграють важливу роль в багатьох біо-

логічних процесах. Перший лектин подібного типу був описаний з цибулин підсніжника у 1985 році [4]. Його очистку здійснювали афінною хроматографією на манозо-сефарозі. У 90-их роках минулого сторіччя лектини, специфічні до вуглеводів групи D-манози були знайдені в родині амарилісових (Amaryllidaceae), орхідних (Orchidaceae), лілійних (Liliaceae), цибулевих (Alliaceae), а також в півникових (Iridaceae) та ароїдних (Araceae) [5]. Інтерес до манозоспецифічних лектинів однодольних значно підвищився після виявлення у них сильної інгібіторної дії до людських і тваринних ретровірусів (включаючи вірус імунодефіциту людини) [6, 7] та інсектицидної активності цих лектинів по відношенню до ряду сисних комах і нематод [8].

Базуючись на інсектицидній активності манозоспецифічних лектинів були введені трансгенні сільськогосподарські культури, які стійкі до їх шкідників, що вже вирощуються на значних площах. Трансгенні рослини рису з включеним геном лектину підсніжника мають значно вищу опірність до зеленої (*Nephotettix virescens*) та коричневої (*Nilaparvata lugens*) цикадки – найбільш злісних шкідників рису [9], а картопля з цим же геном має підвищену стійкість до рослинної тлі *Myzus persicae* /Sulz./ [10]. Лектини також застосовують для розділення різних типів клітин та клітинних субпопуляцій, мітогенної стимуляції лімфоцитів, гістохімічного виявлення патологічних клітин, ідентифікації груп крові та штамів мікроорганізмів, розділення глікопротеїнів та дослідження їх біосинтезу [5, 11, 12]. Цікавими є роботи працівників Aethlon Medical Inc. (San Diego, Calif., USA) щодо очищення крові людини від вірусу гепатиту С шляхом плазмафорезу через спеціальну колонку, наповнену іммобілізованим лектином підсніжника. Після 3-разових сеансів на тиждень через 2 тижні такого лікування у пацієнтів рівень вірусу в їх крові знижувався в середньому на 57 % [13, 14].

Лектини нарцису і підсніжника не реагують з α 1-6; α 1-3; α 1-4 глюканами (лінійними, розгалуженими, природними і синтетичними). У той же час вони преципітують розгалужені α -манани дріжджів *Saccharomyces cerevisiae*, *Pichia pastoris* із множинними бічними залишками D-манози, приєднаної до α 1-6-манопіранозиду. Преципітація спостерігається також із лінійним α -мананом дріжджів *Hansenula capsulata*. Галактоманани з бічними залишками α -галактоманозилу або α -манобіозилу, приєднані до α -1-6-манопіранозиду основного ланцюга полісахариду з дріжджів *Candida lipolytica*, *Torulopsis lactiscondens*, *Torulopsis gropengiesseri* також виявляють високу спорідненість до цих лектинів [15]. Цю групу лектинів можна розділити на три підгрупи на основі їхньої реактивності до складних гліканних ланцюгів фетуїну, асіалофетуїну та фітогемаглютиніну-E з *Phaseolus vulgaris* [16]. Завдяки цьому вони можуть бути використані як ліганди афінних сорбентів для розділення глікопротеїнів та їх аналізу. Кожен лектин, навіть в межах однієї родини має притаманну лише йому вуглеводну специфічність, тому пошук нових лектинів та дослідження їхніх властивостей і сьогодні має сенс і далі продовжується.

Метою дослідження був пошук нових D-манозоспецифічних лектинів серед однодольних рослин та дослідження їх вуглеводної специфічності, як основної функціональної характеристики лектинів, що визначає перспективу їх подальшого практичного застосування.

МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Загальна стратегія пошуку. Об'єктом пошуку нових манозоспецифічних лектинів було вибрано рослини класу однодольних. Ми виходили з того міркування, що імовірність знаходження лектинів подібного типу серед них є найвищою. Це припущення базується на численних роботах, здійснених в 1990–2010 роках, результатом яких було знаходження цілої низки нових манозоспецифічних лектинів в цих рослинах [16, 17, 18]. Цей клас рослин представлений багатьма порядками, родинами і родами рослин. Наприклад, лише в родини лілійних (порядок лілієцвіті) нараховується більше 250 родів з 3700 видами рослин, поширених по всій Земній кулі [19], однак лектини є виявлені лише в деяких з них. Другим важливим моментом у загальній стратегії пошуку було одержання простого у виготовленні але дуже ефективного при очищенні манозоспецифічних лектинів афінного сорбенту, який дозволяє виділяти подібні лектини за присутності цілої низки низькомолекулярних інгібіторів [20].

Виходячи з можливої фізіологічної функції лектинів можна припустити їх наявність в тих чи інших органах або в тих чи інших фазах вегетації рослин, що може бути червоною ниткою в їх цілеспрямованому пошуку. Так, було виявлено, що в запасуючих органах ароїдних лектини є основним білком [21]. Очевидно, що бульби, цибулини, а також насіння можуть служити об'єктом пошуку нових лектинів, а їх кількість буде максимальною в період відносного спокою. В той же час в період вегетації рослин лектини можуть відігравати транспортну функцію; активність лектинів різко зростає в молодих, швидкозростаючих органах, а коли ці органи не ростуть, активність лектинів зменшується [5]. Тому пошук лектинів у вегетуючих органах доцільно проводити в період їх інтенсивного росту, а в запасуючих в фазу відносного спокою.

Характеристика рослинної сировини, використаної при очищенні та пошуку лектинів

Багато видів рослин родин лілійних, півникових та амарилісових є видами з коротким періодом вегетації, тому вегетативні частини їх заготовляли весною (березень–травень). Запасуючі органи рослин (бульби та цибулини) цих та інших родин заготовляли у період відносного спокою. Надземну частину трав'янистих рослин (листя або листя з стеблами) використовували свіжими, без висушування. Рослинну сировину для очищення та пошуку нових сировинних джерел лектинів заготовляли на приватних ділянках у Львівській області (*Allium sativum*, *Hemerocallis fulva*, *Hyacinthella pallasiana*, *Hyacinthus orientalis*, *Narcissus pseudonarcissus*, *Kniphofia uvaria*, *Canna indica*), або у місцях природнього зростання у Львівській області (*Leucojuss vernus*, *Typha latifolia*) та Південному березі Криму (*Ornithogalum ponticum*). У ряді випадків використовували кімнатні рослини (*Hippeastrum hordorum*, *Sansevieria trifasciata*) та плоди і підземні органи субтропічних рослин, які є в продажі в наших магазинах (*Musa banana*, *Zingiber officinale*).

Виявлення лектинів та дослідження їх вуглеводної специфічності

При пошуку та виявленні манозоспецифічних лектинів за допомогою реакції гемаглютинації еритроцитів ми використовували еритроцити кролика, з якими, як показали наші попередні дослідження, а також згідно літературних даних [22], реагують найкраще, а також брали еритроцити людини і ряду тварин, які брали з віва-

рію Львівського Національного медичного університету. Еритроцити людини брали на Львівській обласній станції переливання крові.

Суспензію еритроцитів готували шляхом відмивання їх від плазми або сироватки крові забуференим фізіологічним розчином (ЗФР). 5–10 крапель крові з проколу пальця або вени вуха кролика збирають у пробірку з 10 мл ЗФР, перемішують і через 10 хв центрифугували при 1000–1500 g протягом 5-ти хв. ЗФР має такий склад: в 1 л дистильованої води 8,0 г NaCl, 0,2 г KCl, 1,15 г $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; pH після розчинення солей доводили до 7,4 за допомогою 1 н. HCl або NaOH. Еритроцити 2 рази відмивали ЗФР, після чого визначали їхній вміст у суспензії за допомогою гематокрита і розбавляли сольовим розчином до 2% концентрації. Цю суспензію можна зберігати в холодильнику протягом тижня.

До серії послідовних двократних розведень у мікропробірках лектину або екстракту, додавали 2%-ну суспензію еритроцитів у ЗФР і після 10-ти хвилинної інкубації пробірки центрифугували 30 секунд при 500 g і результат аглютинації спостерігали візуально (неозброєним оком). Аглютинація (позитивний результат) характеризується утворенням згустка еритроцитів, який не розпадається при обережному збовтуванні пробірки; при відсутності ж аглютинації еритроцити при збовтуванні підіймаються з дна пробірки кожен окремо, без утворення згустка (негативний результат).

Визначення вуглеводної специфічності лектинів здійснювали за наступною методикою, описаною нами раніше в методичних рекомендаціях [23].

Для цього необхідні такі реактиви:

а). Розчини вуглеводів з якими досліджується взаємодія у ЗФР високої концентрації (нами використовувались 0,3М розчини). У випадку використання полісахаридів або глікопротеїнів, молекулярна маса яких є великою або невідомою, використовували 3% розчини останніх.

б). Розчин досліджуваного лектину. У випадку чистого лектину готували 0,1% розчин на ЗФР, а потім із нього готували робочий розчин шляхом розведення до титру 1:4. У випадку дослідження неочищеного лектину або екстракту, розчин розбавляли ЗФР до титру 1:4.

в). 2% суспензія еритроцитів на ЗФР.

Спочатку визначали вуглевод, із яким взаємодіє лектин. З цією метою в пробірку вносили по 0,05 мл розчину вуглеводу, 0,05 мл робочого розчину лектину та залишали на 15 хв. за кімнатної температури. Потім у пробірку вносили 0,05 мл 2% суспензії еритроцитів, залишали на 15 хв., після чого центрифугували 30 секунд при 500 g і спостерігали за реакцією аглютинації еритроцитів. Обов'язковою є постановка контрольної проби, в яку замість вуглеводу додавали ЗФР.

У контрольній пробіріці і в пробірках з вуглеводами, що не взаємодіяли із лектином, спостерігалась аглютинація еритроцитів. Відсутність аглютинації у пробірках засвідчує про блокування активного центру лектину вуглеводом, тобто про взаємодію цього лектину з вуглеводом. Коли концентрація вуглеводу реакційної суміші в першій пробіріці становить 0,1М, то можна вважати це достатнім для виявлення навіть слабо взаємодіючих вуглеводів із лектином.

Після виявлення вуглеводів, які взаємодіють із лектином, визначали їхню мінімальну концентрацію, що пригнічує реакцію гемаглютинації. З цією метою готували серію послідовних розведень активного вуглеводу. У пробірки вносили по 0,05 мл ЗФР: у першу вносили 0,05 мл 0,6М розчину вуглеводу і після цього переносили у наступні пробірки по 0,05 мл розчину. У кожену пробірку додавали

по 0,05 мл робочого розчину лектину і залишали на 15 хв. Центрифугували 30 секунд при 500 g і фіксували результати реакції гемаглютинації. На початку ряду пробірок гемаглютинація є відсутньою внаслідок блокування лектину вуглеводом, а потім у міру зниження концентрації вуглеводу з'являється аглютинація.

Відмічали останню пробірку, в якій ще відсутня аглютинація і розраховували концентрацію вуглеводу у цій пробірці, виходячи з того, що концентрація вуглеводу в першій пробірці є 0,1M, а коефіцієнт розведення в ряді дорівнює 2. Таким способом визначали мінімальну інгібуючу концентрацію для всіх вуглеводів, що взаємодіють з лектином [23].

Очищення лектинів

Орган рослини, що містив лектини, подрібнювали і гомогенізували у міксері до гомогенної маси у співвідношенні 1:3 з 0,9% розчином NaCl. Одержаний гомогенат центрифугували при 6000 g 10 хв. Надосадову рідину освітлювали доведенням рН до 4,5. Після повернення рН до 6,5–7,0 білки надосадової рідини осаджували сульфатом амонію при 90%-ному насиченні останнього. Утворений осад збирали центрифугуванням, розчиняли у воді і після короткочасного діалізу проти води наносили на афінний сорбент. Як афінний сорбент використовували співполімер дріжджового манану і крохмалю, спосіб одержання якого описано раніше [20]. Елюцію лектину з колонки афінного сорбента здійснювали за допомогою 2% розчину D-манози, розчиненої в 0,05M калій-боратному буферному розчині, рН 8,2. Вихід протеїну з колонки контролювали за абсорбцією елюату при 280 нм. Фракції, що містили протеїн, об'єднували, висолювали сульфатом амонію при 90%-ному насиченні і діалізували проти 0,02M фосфатного буферного розчину. Після діалізу розчин наносили на колонку DEAE-Toyopearl, попередньо врівноважену тим же буферним розчином. Поступово збільшуючи іонну силу елюючого розчину шляхом додавання NaCl, елюювали лектин з колонки іонообмінника під контролем аглютинації еритроцитів кролика. Фракції, що володіли гемаглютинуючою активністю, об'єднували, концентрували шляхом висолювання сульфатом амонію і після діалізу проти дистильованої води використовували в подальших дослідженнях.

Визначення чистоти одержаних препаратів, молекулярної маси та вмісту вуглеводів

Чистоту одержаних лектинів оцінювали за допомогою диск-електрофорезу в поліакриламідному гелі (ПААГ) в лужній (рН 8,6) буферній системі. Молекулярну масу субодиниць визначали за допомогою електрофорезу в 20%-ному ПААГ в присутності 0,1% розчину додецилсульфату натрію. В якості стандарту використовували суміш білків з відомою молекулярною масою фірми "Fermentas" (Литва).

Повну молекулярну масу лектину визначали на колонці Toyopearl HW-55, використовуючи в якості білків-маркерів яєчний лізоцим ($M_r = 14,3$), соєвий інгібітор трипсину ($M_r = 21$ кДа), пероксидазу хрому ($M_r = 43$ кДа), лектин насіння гороху ($M_r = 48$ кДа), лектин підсніжника ($M_r = 50$ кДа), альбумін сироватки крові бика ($M_r = 69$ кДа) та лектин виноградного слимака ($M_r = 79$ кДа).

Вміст вуглеводів в препараті лектину визначали за методом Dubois et al. [24]. Згідно цього методу речовини, що містять у своєму складі вуглеводи, перш за все, гексози (глікопротеїни, полісахариди, протеоглікани, тощо) у присутності фенолу і сульфатної кислоти дають коричневе забарвлення, яке прямо пропорційне кількості вуглеводу. З цієї метою до 0,5 мл 5%-ного розчину фенолу додавали 0,5 мл дос-

ліджуваної проби, перемішували і додавали 2,5 мл 96 % сульфатної кислоти протягом 10-ти секунд. Перемішували і через 10 хв ставили на водяну баню на 30 хв при +25°C. Після цього колориметрували при 465 нм. Калібрувальний графік будували по глюкозі. Лінійна залежність спостерігалась в діапазоні 0,1–1 мг/мл вуглеводу.

РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

При дослідженні свіжовиготовлених екстрактів з органів рослин за допомогою реакції гемаглютинації з еритроцитами людини та кролика нових лектинів виявлено не було. Це, очевидно, пов'язано з тим, що використані в дослідженні рослини є легкодоступні і неодноразово піддавались подібним дослідженням. Тому для виявлення нових манозоспецифічних лектинів протеїни з екстрактів потенційних сировинних джерел концентрували і одержаний протеїновий концентрат пропускали через нами раніше синтезований афінний сорбент [20]. Після специфічної елюції сорбованого на афінному сорбенті протеїнового матеріалу його концентрували висолюванням сульфатом амонію і в одержаному концентраті виявляли лектин за допомогою реакції гемаглютинації. Одержані результати наведені в табл. 1.

Таким чином у більшості рослин, які були досліджені на предмет наявності манозоспецифічних лектинів шляхом афінної очистки відповідних екстрактів були виявлені лектини. Зокрема, нами вперше виявлені і очищені лектини з кореневищ *Hemerocallis fulva* цибулин *Hyacinthella acutiloba*, *Hyacinthus orientalis*, *Gladiolus sp.*, плодів *Arum orientale*, надземної частини *Ornithogalum ponticum*, *Kniphofia uvaria*, листків *Sansevieria trifasciata*. Всі ці рослини відносяться до класу однодольних, але до різних родин. Вміст лектинів у виявлених рослин, однак, невисокий і є у 10–100 разів нижчий, ніж у відомих і широко використовуваних лектинів з амарилісу, підсніжника, нарцису. Тому до них може бути виявлений інтерес, якщо вони будуть відрізнятися за властивостями від відомих лектинів або мати якісь унікальні властивості.

Дослідження вуглеводної специфічності одержаних лектинів

Зважаючи на те, що найбільш важливою функціональною характеристикою будь-якого лектину є його вуглеводна специфічність, яка в значному ступені визначає перспективи його подальшого застосування, ми насамперед визначили інгібуючу дію ключових вуглеводів та глікопротеїнів на нововиявлені лектини. Результати цих досліджень представлені в табл. 2.

Фізико-хімічна характеристика нових манозоспецифічних лектинів

Нами було вибрано два, на наш погляд, перспективних лектини для більш детального вивчення. Це лектин з кореневища лілійника рудуватого (*Hemerocallis fulva* L.), що належить до родини ксантореевих (*Xanthorrhoeaceae*) та лектин з цибулин гіацинтника гостролопатевого (*Hyacinthella acutiloba* K. Perss.), родини гіацинтових (*Hyacinthaceae*). Лілійник рудуватий – це багаторічна трав'яниста рослина висотою до 120 см з красивими великими квітами оранжевого кольору, що по формі і величині нагадують квіти лілії. Він походить з Китаю, вирощується як декоративна рослина по всій території України, цвіте в травні – липні, іноді дичавіє [31]. Застосовується в Китайській народній медицині як діуретичний та протизапальний засіб [32]. Гіацинтник гостролопатевиий – також декоративна рослина, яка цвіте ранньою весною і має короткий вегетаційний період [31].

Таблиця 1

Зведена таблиця результатів пошуку та одержання манозоспецифічних лектинів

№ п/п	Назва рослини і сировини	Родина	Приблизна к-ть у сировині	Література
1	<i>Allium sativum</i> , цибулини	Alliaceae	65 мг/кг*	[26]
2	<i>Hemerocallis fulva</i> , кореневища	Xanthorrhoeaceae	10,0 мг/кг*	Відсутня
3	<i>Hyacinthella acutiloba</i> , цибулини	Amaryllidaceae	6,5 мг/кг*	Відсутня
4	<i>Hyacinthus orientalis</i> цибулини	Amaryllidaceae	7,8 мг/кг**	Відсутня
5	<i>Zingiber officinale</i> , кореневища	Zingiberaceae	3,3 мг/кг**	[27]
6	<i>Sansevieria trifasciata</i> , листя	Agavaceae	0,8 мг/кг**	Відсутня
7	<i>Musa banana</i> , плоди	Musaceae	2,2 мг/кг*	[28]
8	<i>Gladiolus sp.</i> , цибулини	Iridaceae	3,0 мг/кг**	Відсутня
9	<i>Hippeastrum hordorum</i> , цибулини	Amaryllidaceae	553 мг/кг*	[29]
10	<i>Leucojus vernus</i> , листя	Amaryllidaceae	180 мг/кг*	[30]
11	<i>Narcissus pseudonarcissus</i> , цибулини	Amaryllidaceae	110 мг/кг*	[15]
12	<i>Arum orientale</i> , недозрілі плоди	Araceae	15 мг/кг**	Відсутня
13	<i>Typha latifolia</i> , листя	Typhaceae	Не знайдено	Відсутня
14	<i>Orchis maculata</i> , надземна частина	Orchidaceae	Не знайдено	Відсутня
15	<i>Canna indica</i> , кореневища	Cannaceae	Не знайдено	Відсутня
16	<i>Ornithogalum ponticum</i> , надземна частина	Liliaceae	16 мг/кг**	Відсутня
17	<i>Kniphofia uvaria</i> , надземна частина	Xanthorrhoeaceae	0,32 мг/кг**	Відсутня

* – маса лектину, одержана нами в результаті очистки із сировини;

** – маса лектину в сировині, обчислена із припущення, що їх аглютинуюча активність дорівнює аглютинуючій активності лектину нарцису (титр гемаглютинації розчину 1 мг/мл з еритроцитами кролика 1:256).

Лектини були очищені з сировини за методикою, описаною нижче. Для порівняння властивостей та подальшої роботи було також очищено ряд раніше відомих лектинів (лектини м'якоті плодів банану, цибулин підсніжника та нарцису, зубців часнику, кореневищ купини багатоквіткової), які одержували за нижчеописаною методикою із незначними модифікаціями.

Із 1 кг свіжозібраних кореневищ лілійника рудуватого було одержано 9,6 мг, а з 1 кг цибулин гіацинтника гостролопатевого було одержано 6,5 мг лектину. Вони мали вигляд білого аморфного порошку, які добре розчинялись у водно-сольових розчинах при рН 3–9. Лектини витримували прогрівання при +60°C протягом 1 год., але за 15 хв при +72°C втрачали 75% своєї активності. При діалізі проти 1% розчину ЕДТА впродовж 8 год. обидва лектини не втрачали гемаглютинуючої активності, що може свідчити про те, що іони Ca^{2+} і Mg^{2+} не є необхідними для прояву їх активності. Лектини скоріш за все є чистими білками, так як за результатами аналізу в складі одержаних препаратів вуглеводів було виявлено менше за 0,5%.

Таблиця 2

Взаємодія досліджуваних лектинів з вуглеводами

№ п/п	Назва рослини і сировини	Найменша концентрація моносахариду (в мМ) або глікокон'югату (в %), яка повністю пригнічує активність 4 гемаглютинуючих одиниць лектину				
		αMe-D-Manp	NAcDGal	Овомукоїд	Дріжджовий манан	Пероксидаза хрому
1	<i>Allium sativum</i> , цибулини	50	–	1%	0,008%	0,5%
2	<i>Heimerocallis fulva</i> , кореневища	50	6,25	1%	0,004%	0,125%
3	<i>Hyacinthella acutiloba</i> , цибулини	50	50	0,25%	0,0005%	–
4	<i>Hyacinthus orientalis</i> , цибулини		Н.д.	0,003%	0,003%	Н.д.
5	<i>Zingiber officinale</i> , кореневища	50	Н.д.	Н.д.	0,001%	Н.д.
6	<i>Sansevieria trifasciata</i> , листя	–	Н.д.	–	0,06%	Н.д.
7	<i>Musa banana</i> , плоди	25	100	0,125%	0,004%	0,062%
8	<i>Gladiolus sp.</i> , цибулини	–	–	0,5%	0,001%	–
9	<i>Hippeastrum hordorum</i> , цибулини	–	Н.д.	–	0,0012%	–
10	<i>Leucojus vernus</i> , листя	50	Н.д.	1%	0,03%	–
11	<i>Narcissus pseudonarcissus</i> , цибулини	100	12,5	0,5%	0,002%	–
12	<i>Arum orientale</i> , недозрілі плоди	–	–	–	0,5%	1%
13	<i>Ornithogalum ponticum</i> , надземна частина	–	–	–	0,5%	–
14	<i>Kniphofia uvaria</i> , надземна частина	100	25	–	0,001%	–

Примітка: прочерк означає відсутність взаємодії лектину з вуглеводом у концентрації 100 мМ або 1% для глікопротеїнів та дріжджового манану; всі наведені у таблиці лектини при застосуванні концентрації 100 мМ D-ксилози, D-глюкози, D-галактози та N-ацетил-D-глюкозаміну не пригнічували аглютинацію еритроцитів кролика, тому вони в таблицю не внесені.

Ці лектини можливо, трішки відрізняються зарядом молекули, так як при очистці іонообмінною хроматографією елюються з колонки іонообмінника речовинами різної іонної сили (рис. 1 і 2).

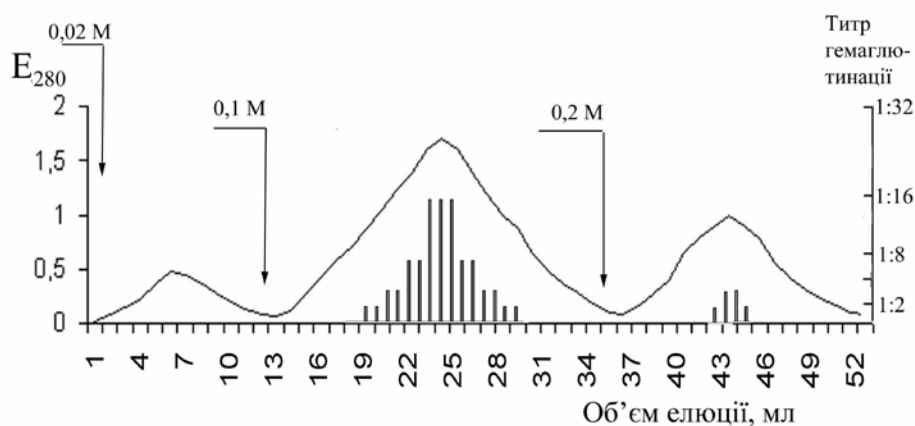


Рис. 1. Очистка лектину *Hemerocallis fulva* за допомогою іонообмінної хроматографії на колонці з DEAE-Тоуорpearl. Стрілками вказано місце нанесення і молярність фосфатного буферу; а стовпчиками показано місце елюції лектину за його гемаглютинуючою активністю щодо еритроцитів кролика (шкала справа).

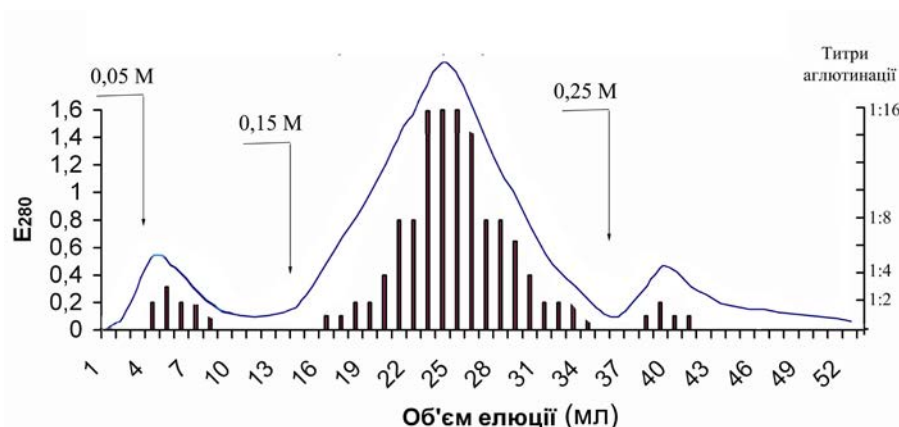


Рис. 2. Очистка лектину *Hiacinthella acutiloba* іонообмінною хроматографією на колонці з DEAE-Тоуорpearl. Пояснення теж, що для рис. 1.

При електрофорезі в 20%-ному ПААГ в присутності 0,1% ДДС-натрію у всіх тестованих манозоспецифічних лектинів виявлено одну зону, яка відповідає мол. масі ≈ 12 кДа (рис. 3).

Лектини *Hemerocallis fulva* та *Hiacinthella acutiloba* при рН 7,2 скоріш за все є гомотетрамерами, так як молекулярна маса, визначена гель-хроматографією становила ≈ 48 кДа. Молекулярна маса цих лектинів була близькою до молекулярної маси відомих манозоспецифічних лектинів однодольних рослин (підсніжника, нарцису, білоцвіту).

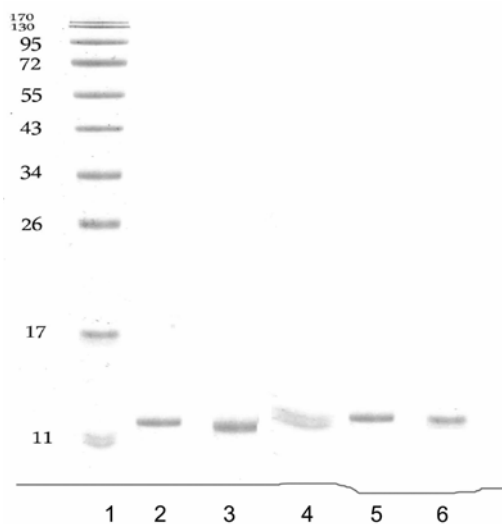


Рис. 3. Електрофорез лектинів *Hiacinbella acutiloba*, *Hemerocallis fulva* та інших манозоспецифічних лектинів однодольних у 20 %-ному ПААГ за присутності 0,1 % ДДС-На. Цифрами на рисунку позначено: 1 – білки-маркери із вказаною відомою мол. масою; 2 – лектин нарцису, 3 – лілійника рудуватого; 4 – лектин часнику, 5 – лектин підсніжника білосніжного, 6 – лектин гіацинтника гостролопатевого.

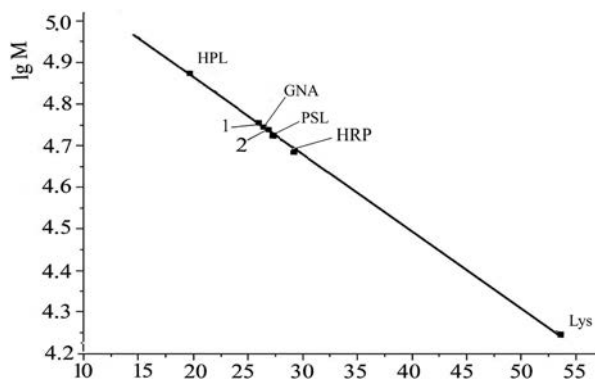


Рис. 4. Визначення молекулярної маси лектинів *Hemerocallis fulva* та *Hiacinbella acutiloba* в 0,1 М фосфатному буферному р-ні, рН 7,2 гелі-хроматографією на Тоуореаг HW-55. Розміри колонки (h = 39 см, d = 1,5 см), об'єм нанесеного зразку – 1,0 мл). 1 – лектин *Hemerocallis fulva*; 2 – лектин *Hiacinbella acutiloba*; HPL – лектин виноградного равлика ($M_r = 79$ кДа), PSL – лектин насіння гороху ($M_r = 48$ кДа), HRP – пероксидазу хрому ($M_r = 43$ кДа), Lys – яєчний лізоцим ($M_r = 14,3$).

Порівняльна характеристика взаємодії манозоспецифічних лектинів однодольних з еритроцитами та глікокон'югатами.

Не зважаючи на те, що всі очищені лектини з високою афінністю взаємодіяли з дріжджовим мананом, вони відрізнялись по взаємодії як еритроцитами тварин, так і з олігосахаридами та глікопротеїнами. На жаль, великий набір олігосахаридів є доступним лише для небагатьох спеціалізованих лабораторій світу, тому лише у них можлива достатньо глибока характеристика вуглеводної специфічності лектинів.

По взаємодії з еритроцитами спільним для усіх досліджуваних лектинів є високий титр аглютинації для еритроцитів кролика і відсутність такої для еритроцитів людини і кози. Титри аглютинації для еритроцитів морської свинки і щура у досліджуваних лектинів були досить різними і власне за їх співвідношенням можна судити про ступінь спорідненості лектинів.

Мінімальна гемаглютинуюча концентрація лектинів представлена в табл. 3.

Таблиця 3

Взаємодія деяких манозоспецифічних лектинів з еритроцитами людини і тварин

Лектин	Мінімальна концентрація лектину (в мкг/мл), що викликає аглютинацію еритроцитів				
	Кролик	Морська свинка	Щур	Людина (групи О, А, В)	Коза
HABA	19	625	2500	—	—
HFRA	19	156	39	—	—
MBA	9,75	2,44	2500	—	—
NPA	9,75	19	312	—	—
GNA	9,75	312	—	—	—
LVA	4,88	9,75	625	—	—
PMRA	4,88	78	9,75	—	—
ASA	19	312	1250	—	—

Примітки: прочерк означає відсутність аглютинації у концентрації 10000 мкг/мл; скорочення **HABA** – *Hiacintella acutiloba* bulb agglutinin, лектин гіацинтика гостролопатевого; **HFRA** – *Hemerocallis fulva* rhizomae agglutinin, лектин лілійника рудоватого; **MBA** – *Musa banana* agglutinin, лектин м'якоті плодів банану; **NPA** – *Narcissus pseudonarcissus* agglutinin, лектин цибулин нарцису; **GNA** – *Galanthus nivalis* agglutinin, лектин цибулин підсніжника; **LVA** – *Leucojum vernum* agglutinin, лектин цибулин білоцвіту весняного; **PMRA** – *Polygonatum multiflorum* rhizomae agglutinin, лектин кореневищ купини багатоквіткової; **ASA** – *Allium sativum* agglutinin, лектин зубців часнику.

Як бачимо з результатів, представлених в таблиці, всі досліджувані лектини достатньо сильно відрізняються за взаємодією з еритроцитами. Більшість лектинів найкраще аглютинуються еритроцитами кролика, але для лектину мякоті банана еритроцити морської свинки були в 4 рази чутливішими. В переважній більшості еритроцити морської свинки краще аглютинували досліджувані лектини, як еритроцити щура, але при цьому спостерігалась велика варіабельність. У тварин, так як і в людей, можлива наявність груп крові, але для кролів, морських свинок і щурів в літературі про це даних немає. Для виключення такої можливості експерименти були здійснені з використанням еритроцитів від одних і тих же особин. В той же час не виключено, що при наявності груп крові у тварин цифри у таблиці 3 можуть відрізнятись.

Результати дослідження вуглеводної специфічності двох нових лектинів (HFRA і NABA) та найбільш відомих манозоспецифічних лектинів представлені в табл. 4.

Таблиця 4

Взаємодія лектинів з вуглеводами та глікопротеїнами

Інгібітор	Найменша концентрація (мМ або %), що пригнічує активність 4 гемаглютинуючих одиниць лектину					
	HFRA	NABA	ASA	MBA	PMRA	NPA
α -метил-D-манопіраноза	50	50	50	50	–	–
D-фруктоза	50	100	–	100	–	–
Тураноза	50	6,25	50	25	25	100
2-ацетамідо-D-галактопіраноза	6,25	50	–	100	12,5	12,5
Яєчний альбумін	1%	0,25%	–	0,125%	0,5%	–
Овомукоїд	1%	0,25%	1%	0,125%	–	0,5%
Пероксидаза коренів хрону	1%	–	0,5%	0,062%	–	–
Крохмаль	0,5%	0,5%	–	0,5%	1%	–
Глікоген печінки свині	–	0,125%	–	–	–	–
Дріжджовий манан	0,004%	0,0005%	0,008%	0,004%	0,002%	0,002%
Тиреоглобулін бика	–	0,125%	0,125%	0,5%	0,016%	0,25%
Лужна фосфатаза кишечника теляти	–	–	–	0,5%	1%	0,25%

Примітка: в таблицю не внесені D-глюкоза, D-галактоза, D-ксилоза, L-рамноза, L-арабіноза, L-фуктоза, лактоза, рафіноза, мелібіоза, 2-ацетамідо-D-глюкопіраноза, D-глюкуронова кислота, гуміарабік, гепарин, ламінарин, інουλін, імуноглобулін G людини, з якими лектини не взаємодіяли у концентрації 100 мМ (моно- і дисахариди) або 1% (полісахариди і глікопротеїни). Скорочення назв лектинів – як в табл. 3.

Аналіз одержаних даних показує, що всі досліджувані лектини мають ряд спільних і відмінних ознак. Всі вони мають високу спорідненість до дріжджового манану (з *Saccharomyces cerevisiae*), який у своєму складі має олігосахаридні ланки манози, зв'язані $\alpha 1 \rightarrow 2$, $\alpha 1 \rightarrow 3$ і $\alpha 1 \rightarrow 6$ зв'язками [33]. В той же час всі ці лектини при концентрації 100 мМ D-манози не пригнічують реакції гемаглютинації, а α -метил-D-манопіраноза дуже слабо її пригнічує, що вказує на те, що комплементарним вуглеводом для активного центру всіх цих лектинів є олігосахаридна структура. Також відмічено значну різницю у зв'язуванні лектинів пероксидазою хрону та тиреоглобуліну бика.

ЛІТЕРАТУРА

1. Eisen S., Dzwonek A., Klein N.J. Mannose-binding lectin in HIV infection // *Future Virol.* – 2008. – V. 3, N 3. – P. 225–233.
2. Giollant M., Guillot J., Damez M., Dusser M., Didier P., Didier E. Characterization of a lectin from *Lactarius deterrimus*. Research on the possible involvement of the fungal lectin in

- recognition between mushroom and spruce during the early stages of mycorrhize formation // *Plant. Physiol.* – 1993. – V. 101. – P. 513–522.
3. *Willment J.A., Brown G.D.* C-type lectin receptors in antifungal immunity // *Trends Microbiol.* – 2008. – V. 16, N 1. – P. 27–32.
 4. *De Meirsmen C.E., Nsimba-Lubaki M., Peumans W.I.* Melibiose/mannose-specific lectin from snowdrop (*Galanthus nivalis*) bulbs // *Lectins: Biol., Biochem., Clin. Biochem.* Vol.5: Proc. IUB Symp. № 144 7 Int. Lectin Meet. Bruxelles. Aug. 18-23 1985. – Berlin-New York. – 1986. – P. 117–123.
 5. *Антонюк В.О.* Лектини та їх сировинні джерела. – Львів.: Кварт. 2005 – 554 с.
 6. *Balzarini J., Schols D., Neyts J., Van Damme E., Peumans W., De Clercq E.* α -(1-3)- and α -(1-6)-D-mannose-specific plant lectins are markedly inhibitory to human immunodeficiency virus and cytomegalovirus infections in vitro // *Antimicrob Agents Chemother.* – 1991. – V. 35, No 3. – P. 410–416.
 7. *Hester G., Kaku H., Goldstein I.J., Wright C.S.* Structure of mannose-specific snowdrop (*Galanthus nivalis*) lectin is representative of new plant lectin family // *Nature Structural Biology* – 1995. – V. 2, No 6. – P. 472–479.
 8. *Hilder V.A., Powell K.S., Gatehouse A. M.R. et. al.* Expression of snowdrop lectin in transgenic tobacco plants results in added protection against aphids // *Transgenic Research.* – 1995. – V. 4. – P. 18–25.
 9. Foissac X, Thi Loc N, Christou P, Gatehouse A. M, Gatehouse J. A. Resistance to green leafhopper (*Nephotettix virescens*) and brown planthopper (*Nilaparvata lugens*) in transgenic rice expressing snowdrop lectin (*Galanthus nivalis* agglutinin; GNA). // *J. Insect Physiol.* 2000. – V. 46, N 4. – 573–583.
 10. *Down R.E., Ford L., Woodhouse S.D., Davison G.M. et.al.* Tritrophic interactions between transgenic potato expressing snowdrop lectin (GNA), an aphid pest (peach-potato aphid; *Myzus persicae* (Sulz.) and a beneficial predator (2-spot ladybird; *Adalia bipunctata* L.) // *Transgenic Res.* – 2003. – V. 12, N 2. – P. 229–241.
 11. *Sharon N., Lis H.* History of lectins: from hemagglutinins to biological recognition molecules // *Glycobiology* 2004. – V. 14, P. 53R–62R.
 12. *Nascimento K. S., Cunha A. I., Nascimento K. S. et.al.* An overview of lectins purification strategies // *J. Mol. Recognit.* – 2012. – V. 25. – P. 527–541.
 13. *Tullis R. H., Duffin R. P., Handley H.H. et.al.* Reduction of hepatitis C virus using lectin affinity plasmapheresis in dialysis patients // *Blood Purif.* – 2009. – V. 27, N 1. – P. 64–69.
 14. *Tullis R. H., Duffin R. P., Ichim T. E., Joyce J. A., Levin N. W.* Modeling Hepatitis C Virus Therapies Combining Drugs and Lectin Affinity Plasmapheresis // *Blood Purif.* – 2010. – V. 29. – P. 210–215.
 15. *Kaku H., Van Damme E.I. M., Peumans W.I., Goldstein I.J.* Carbohydrate-binding specificity of the daffodil (*Narcissus pseudonarcissus*) and amaryllis (*Hippeastrum hybr.*) bulb lectins // *Arch. Biochem. Biophys.* – 1990. – V. 279, N 2. – P. 298–304.
 16. *Barre A., Van Damme E. J. M., Peumans W. J., Rouge P.* Structure-Function Relationship of Monocot Mannose-Binding Lectins // *Plant Physiol.* – 1996. – V. 112. – P. 1531–1540.
 17. *Smeets K., Van Damme E.J.M., Peumans W.J.* Comparative study of the post-translational processing of the mannose-binding lectins in the bulbs of garlic (*Allium sativum*) and ramsons (*Allium ursinum*) // *Glycoconjugate Journal* – 1994. – V. 11. – P. 309–320.
 18. *Van Damme E.J., Peumans W.J., Barre A., Rouge P.* Plant lectins: a composite of several distinct families of structurally and evolutionary related proteins with diverse biological roles // *Crit. Rev. Plant Sci.* – 1998. – V. 17. – P. 575–692.
 19. *Определитель высших растений Украины / Добрачаева Д.Н., Котов М.И., Прокудин Ю.Н. и др.* – Киев.: Наукова думка, 1987. – 548 с.

20. Антонюк В.О. Спосіб очищення манозоспецифічних лектинів / Деклараційний патент на корисну модель, № 13770, Опубл. 17.04.2006, Заявка u200510008.
21. Van Damme E.J., Goossens K., Smeets K. et. al. The major tuber storage protein of araceae species is a lectin. Characterization and molecular cloning of the lectin from *Arum maculatum* L // *Plant Physiology*. 1995. – V.107, N 4. – P.1147–1158.
22. Van Damme E.J., Goldstein I.J., Peumans W.J. A comparative study of mannose-binding lectins from the Amarylidaceae and Alliaceae // *Phytochemistry*. – 1991. – V. 30, N 2. – P.509 – 514.
23. Луцук М.Д., Панасюк Е.Н., Антонюк В.А., Луцук А.Д., Ладная Л.Я. Методи исследования углеводной специфичности лектинов: Методические рекомендации. – Львов, 1983. – 20 С.
24. Dubois M., Gilles K., Hamilton I., Rebers P., Smith F. Colorimetric method for demonstration of sugars and related substances // *Anal. Chem.* – 1956. – V. 28. № 3. – P. 350–356.
25. Пастер Е.У., Овод В.В., Позур В.К., Вухоть Н.Е. Иммунология: практикум, Киев: Вища школа – 1989 – 304 с.
26. Dam T.K., Bachhawat K., Rani P.G., Suroli A. Garlic (*Allium sativum*) lectins bind to high mannose oligosaccharide chains // *J. Biol. Chem.* – 1998. – V.273, N 10. –P.5528–5535.
27. Chen Z., Kai G., Liu X., Lin J., Sun X., Tang K. cDNA cloning and characterization of a mannose-binding lectin from *Zingiber officinale* Roscoe (ginger) rhizomes // *J. Biosci.* – 2005. – V. 30, N 2 – P. 213–220.
28. Cheung A.H., Wong J.H., Ng T.B. Musa acuminata (Del Monte banana) lectin is a fructose-binding lectin with cytokine-inducing activity // *Phytomedicine*. – 2009. – V. 16, N 6–7. – P. 594 – 600.
29. Kaku H., Van Damme E.I.M., Peumans W.I., Goldstein I.J. Carbohydrate-binding specificity of the daffodil (*Narcissus pseudonarcissus*) and amaryllis (*Hippeastrum hybr.*) bulb lectins // *Arch. Biochem. Biophys.* –1990. – V.279, N 2. – P.298–304.
30. Антонюк Л.Я. Очистка и некоторые свойства лектинов из подснежника белоснежного (*Galanthus nivalis* L.) и белоцветника весеннего (*Leucojum vernum* L.) // *Биохимия* – 1993 – Т.58, N 3. – С.367–375.
31. Определитель высших растений Украины / Доброчаева Д.Н., Котов М.И., Прокудин Ю.Н. и др. – Киев: Наукова думка, 1987. – 548 с.
32. Konishi T., Fujiwara Y., Konoshima T., et al. Steroidal Saponins from *Hemerocallis fulva* var. Kwanso // *Chem. Pharm. Bull.* – 2001. – V. 49. – P. 318–320.
33. Jones G.H., Ballou C.E. Studies on the Structure of Yeast Mannan // *J. Biol. Chem.* – 1969. – V. 244, N 4. – P. 1043–1051.

SUMMARY

Volodymyr ANTONYUK^{1,2}, Lydya PANCHAK², Maryna STARYKOVYCH¹, Rostislav STOIKA¹

A NEW MANNOSE-SPECIFIC LECTINS MONOCOTYLIDONE PLANTS. PURIFICATION AND COMPARATIVE DESCRIPTION

¹*Institute of Cell Biology, NAS of Ukraine,
Drahomanov Street 14/16, 79005 Lviv, Ukraine*

²*Danylo Halytsky Lviv National Medical University, Ukraine.
Pekarska str., 69, 79010 Lviv, Ukraine
e-mail: antonyuk@meduniv.lviv.ua*

We realized screening of new mannose-specific lectins among the Monocotyledones plants that belong to different families. As results was found several new lectins. For purified lectins was investigated interaction with key carbohydrates and glycoproteins. Was choose a few new lectins for subsequent more detailed research. For lectins from rhizomes of *Hemerocallis fulva* and bulbs of *Hyacinthella acutiloba* determined main physical and chemical characteristics, investigational interaction with human and animals erythrocytes and determined carbohydrate specificity.

Keywords: D-mannose-specific lectins, screening, properties, Monocotyledones.

РЕЗЮМЕ

Владимир АНТОНЮК^{1,2}, Лидия ПАНЧАК², Маринна СТАРИКОВИЧ¹, Ростислав СТОЙКА¹

НОВЫЕ МАННОЗОСПЕЦИФИЧНЫЕ ЛЕКТИНЫ ОДНОДОЛЬНЫХ РАСТЕНИЙ. ОЧИСТКА И СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

¹Институт биологии клетки НАН Украины,
ул. Драгоманова 14/16, 79005 Львов, Украина

²Львовский национальный медицинский университет имени Данила Галицкого
ул. Пекарская, 69, 79010 Львов, Украина
e-mail: antonyuk@meduniv.lviv.ua

Осуществлен поиск новых маннозоспецифичных лектинов среди однодольных растений, которые относятся к разным семействам, в результате которого найдено ряд новых лектинов. Для очищенных лектинов исследовано взаимодействие с ключевыми углеводами и гликопротеинами. Отобрано несколько новых лектинов для последующего более детального исследования. Для лектинов из корневищ *Hemerocallis fulva* и луковиц *Hyacinthella acutiloba* определены основные физико-химические характеристики, исследовано взаимодействие с эритроцитами человека и животных и установлена углеводная специфичность.

Ключевые слова: D-маннозоспецифичные лектины, поиск, свойства, однодольные.

Надійшла: 30.01.2013.

Після доопрацювання: 14.02.2013.

Прийнята до друку: 20.02.2013.

УДК 546.48: 577.12: 611.018.51

Лілія БІЛЕЦЬКА¹, Галина АНТОНЯК²

ВПЛИВ ІНТОКСИКАЦІЇ КАТІОНАМИ КАДМІЮ НА ПРОЦЕСИ ПЕРОКСИДНОГО ОКИСНЕННЯ ЛІПІДІВ ТА АКТИВНІСТЬ ЕНЗИМІВ АНТИОКСИДАНТНОЇ СИСТЕМИ У КЛІТИНАХ КІСТКОВОГО МОЗКУ ЩУРІВ

¹Львівський національний медичний університет ім. Данила Галицького,
вул. Пекарська, 69, 79010 Львів, Україна

²Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Грушевського, 4, 79005 Львів, Україна

Вивчали вплив тривалого перорального введення хлориду кадмію (CdCl_2) на процеси пероксидного окиснення ліпідів (ПОЛ) та активність ензимів антиоксидантної системи у сумарній популяції і у фракції мієлоїдних клітин кісткового мозку щурів. Показано, що систематичне щоденне введення CdCl_2 в дозі 3 мг/кг зумовлювало підвищення вмісту ТБК-реактивних продуктів в обох досліджуваних фракціях клітин протягом експериментального періоду, починаючи від 7-ї по 21-шу доби. Інтенсифікація процесів ПОЛ призводила до вірогідного підвищення активності ензимів антиоксидантної системи (супероксиддисмутази, каталази та глутатіонпероксидази) у мієлоїдних клітинах кісткового мозку на початкових етапах експерименту (7-ма доба від початку введення) із поступовим зниженням активності цих ензимів на 14-ту та 21-шу доби від початку введення токсиканту. Подібні співвідношення між вмістом ТБК-реактивних продуктів та активністю ензимів антиоксидантної системи виявлені також у сумарній популяції клітин кісткового мозку щурів. Разом з тим, рівень активації ензимів-антиоксидантів у даній популяції був у 1,3–1,5 рази нижчий, ніж у фракції мієлоїдних клітин. Встановлені ефекти можуть бути зумовлені гетерогенністю типів клітин, що входять до складу кровотворної тканини і по-різному реагують на оксидативний стрес, зумовлений катіонами Кадмію.

Ключові слова: клітини кісткового мозку, кадмій, пероксидне окиснення ліпідів, ферменти антиоксидантної системи.

Шкідливі ефекти при інтоксикації катіонами Кадмію у значній мірі обумовлені гемо- та імунотоксичністю, особливо за умов тривалого надходження цього елемента в організм людини і тварин [1]. Відомо, катіони Кадмію можуть акумулюватися в клітинах крові, зокрема лейкоцитах, а також в органах гемопоєзу [2]. Нездатність до синтезу металотіонеїнів майже в 10 разів підвищує чутливість системи кровотворення до впливу Кадмію, гемотоксичні ефекти виявляються за умов введення Cd 0,1 мг/кг і менше [3]. Встановлено, що за умов експериментального

введення тваринам Кадмій інтенсивно накопичується в кістковому мозку, зумовлюючи його гіперплазію та інші пошкодження [4]. Таким чином, клітини з високим вмістом Кадмію можуть поступово надходити в кров з органів гемопоєзу після припинення поступлення цього елемента у організм [5].

Кадмій проявляє залежний від дози і тривалості надходження вплив на процеси проліферації і диференціювання лейкоцитів, надходження їх у русло крові та функціональну активність цих клітин в організмі людини й експериментальних тварин [6].

З огляду на значну вразливість ензимів антиоксидантної системи лейкоцитів крові до дії катіонів Кадмію представляє інтерес з'ясування впливу цього елемента на процес пероксидного окиснення і активність ензимів-антиоксидантів у клітинах органів лейкопоєзу.

Матеріал і методи дослідження

Дослідження проводили на нелінійних білих лабораторних щурах самцях масою 160–180 г, яких утримували на змішаному раціоні віварію.

У роботі з тваринами дотримувались "Загальних принципів роботи на тваринах", затверджених І Національним конгресом по біоетиці (Київ, 2001).

Щурам груп Д1–Д3 вводили зондом у шлунок розчин кадмію хлориду щодоби в дозі 3 мг/кг маси (що становить 1,84 мг Cd^{2+} /кг) упродовж 7-ми, 14-ти і 21-ї діб, відповідно. Тваринам контрольної групи (К) вводили в шлунок фізіологічний розчин за аналогічною схемою.

Об'єктом досліджень служила кровотворна тканина кісткового мозку, яку отримували після евтаназії тварин декапітацією під легким ефірним наркозом на 7-, 14- і 21-у доби після початку введення кадмію хлориду. Тканину кісткового мозку виділяли із стегнових кісток, вимиваючи її розчином А (0,3 М лактоза, 0,15 М NaCl, 2 мМ ЕДТА, 5 мМ MgCl_2) [7]. Тканину кісткового мозку дезінтегрували і суспендували у десятикратному об'ємі цього розчину за допомогою шприца і голки №25, фільтрували через потрійний шар нейлону для усунення агрегатів клітин і центрифугували впродовж 5 хв при 3000 g. Осад клітин тричі промивали розчином А центрифугуванням в такому ж режимі. Отримані клітини суспендували і проводили їх фракціонування шляхом центрифугування на градієнті густини фікол-верографіну [8].

З цією метою у пробірки вносили по 2 мл розчину суміші фіколу із верографіном з питомою густиною 1,03; 1,07; 1,09 г/см³. Після цього наносили суспензію клітин кісткового мозку і центрифугували при 1200 g впродовж 10 хв із застосуванням ротора з відкидними стаканами. Для досліджень відбирали фракцію клітин, яка містилася всередині шару з питомою густиною 1,09 г/см³ і, за даними цитологічного аналізу містила 80–90% мієлокаріоцитів. Цитологічний аналіз здійснювали за допомогою загальноприйнятої методики [9].

Лізис мієлоїдних клітин кісткового мозку здійснювали у 2,5 мМ фосфатному буфері, рН 7,5, з подальшим трикратним заморожуванням- в рідкому азоті і відтаюванням. Лізати центрифугували при 15000 g впродовж 30 хв при 4 °С.

У лізатах визначали активність ферментів антиоксидантної системи (супероксиддисмутази, глутатіонпероксидази, глутатіонредуктази, каталази), вміст малонового діальдегіду та гідроперекисів ліпідів. Активність супероксиддисмутази (СОД) визначали за рівнем гальмування реакції відновлення нітросинього тетразолію в присутності NADH і феназинметосульфату [10]. Активність глутатіонредук-

тази – за швидкістю відновлення глутатіону в присутності NADPH [11], глутатіонпероксидази – за швидкістю окисації глутатіону в присутності гідропероксиду третинного бутілу [12], активність каталази визначали за методом [13]. Вміст малонового діальдегіду (МДА) визначали методом, в основі якого лежить реакція між МДА і тіобарбітуровою кислотою [14], гідроперекисів ліпідів – з використанням тіоціанату амонію [15]. Вміст білка в лізатах визначали за методом Лоурі (1951). Отримані результати опрацьовували статистично з використанням методів варіаційної статистики.

Результати та їх обговорення

Отримані результати свідчать, що як у нефракціонованих, так і мієлоїдних клітинах кісткового мозку мало місце вірогідне підвищення утворення продуктів ПОЛ впродовж усього експериментального періоду, від 7-ї по 21-шу доби введення тваринам CdCl_2 (таблиця 1). Слід, однак, зазначити, що у сумарній популяції нефракціонованих клітин кісткового мозку вміст ТБК-реактивних продуктів зростає майже в 2 рази порівняно з контролем вже на 7-ту добу введення токсиканта, тоді як в ізольованих мієлоїдних клітинах таке підвищення спостерігалось тільки на 14-ту добу введення CdCl_2 .

Таблиця 1

Концентрація ТБК-реактивних продуктів у клітинах кісткового мозку щурів, яким вводили в шлунок кадмію хлорид ($M \pm m$, $n=5$)

Клітини	Контроль	Тривалість введення хлориду кадмію (доби)		
		7	14	21
Сумарна популяція клітин	89,10 $\pm$ 3,40	144,30 $\pm$ 10,05*	116,30 $\pm$ 4,21*	123,80 $\pm$ 6,10*
Фракція мієлоїдних клітин	90,69 $\pm$ 4,16	124,80 $\pm$ 8,26*	202,00 $\pm$ 14,20*	139,60 $\pm$ 5,72*

Примітка: * – вірогідна різниця у показниках між контрольною і дослідною групами тварин ($p < 0,05$); концентрацію ТБК-активних продуктів у клітинах кісткового мозку виражали у нмоль/10⁷ клітин.

Встановлені зміни процесів ПОЛ супроводжувались характерними змінами антиоксидантного статусу досліджуваних клітин, яким вводили CdCl_2 . Особливо виразні порушення активності ензимів антиоксидантної системи спостерігались у мієлоїдних клітинах кісткового мозку (табл. 2). Так, після семи діб введення щурам кадмію хлориду виявлено зростання супероксид-дисмутази, каталази, глутатіонпероксидази і глутатіонредуктази активності, відповідно у 3,2; 2,2; 1,9 і 2,8 рази порівняно з контролем ($p < 0,001$).

Можна припустити, що на цій стадії інтоксикації відбувається, з одного боку, активне утворення супероксид-аніон радикалу, а з другого – детоксикація цього та інших реакційно активних метаболітів Оксигену за участю ферментів-антиоксидантів. Однак, незважаючи на активацію ензимів антиоксидантної системи, вміст ТБК-реактивних продуктів у мієлоїдних клітинах тварин у цей період інтоксикації катіонами Кадмію був підвищений ($p < 0,05$), (табл. 1).

При продовженні введення кадмію хлориду до 14 діб у мієлоїдних клітинах спостерігалось різке зменшення активності ензимів, які беруть участь у нейтралізації гідроген пероксиду: каталази – у 3,0 рази ($p < 0,05$), глутатіонпероксидази – у 1,8 раз. Активність СОД і глутатіонредуктази на цій стадії інтоксикації наближа-

лась до значень у контрольній групі. Подальше продовження введення кадмію хлориду зумовлювало нормалізацію супероксид-дисмутази і каталазної активності, активність глутатіонпероксидази залишалась на підвищеному рівні ($p < 0,05$). Такий ефект може бути зумовлений тим, що при значній тривалості введення Кадмію в клітинах кісткового мозку зростає рівень утворення гідропероксидів ліпідів, які активують глутатіонпероксидазу. Вміст ТБК-реактивних продуктів у цей період перевищував контрольні значення.

Таблиця 2

Активність ензимів антиоксидантної системи в клітинах кісткового мозку щурів, яким вводили в шлунок кадмію хлорид ($M \pm m$, $n=5$)

Клітини	Контроль	Введення хлориду кадмію, діб		
		7	14	21
Супероксиддисмутаза (умовні од./хв. на 1 мг білка)				
Кісткового мозку (нефракціоновані)	0,87±0,06	1,25±0,09*	0,98±0,06	1,13±0,09
Фракція мієлоїдних клітин	0,98±0,07	3,12±0,22**	1,09±0,09	0,94±0,07
Каталаза (нг H ₂ O ₂ /хв на 1 мг білка)				
Кісткового мозку (нефракціоновані)	15,90±0,96	21,05±1,28*	8,62±0,74*	4,48±0,17*
Фракція мієлоїдних клітин	9,04±0,38	20,21±1,40*	2,96±0,21*	8,10±0,58
Глутатіонпероксидаза (нмоль глутатіону/хв. на 1 мг білка)				
Кісткового мозку (нефракціоновані)	190,00±8,44	235,1±14,00*	273,6±15,2*	249,00±20,50*
Фракція мієлоїдних клітин	80,55±3,60	158,8±10,26**	45,1±3,23*	123,90±9,81*
Глутатіонредуктаза (нмоль NADPH /хв. на 1 мг білка,)				
Кісткового мозку (нефракціоновані)	7,60±0,28	11,10±0,78*	10,80±0,62*	—
Фракція мієлоїдних клітин	5,75±0,41	16,33±1,30*	4,62±0,20	—

Примітка: * – вірогідність різниць у показниках між контрольною і дослідною групами тварин ($p < 0,05$).

Подібні співвідношення між вмістом ТБК-реактивних продуктів і активністю ензимів антиоксидантної системи виявлені і у сумарній популяції нефракціонованих клітин кісткового мозку щурів, яким вводили $CdCl_2$. Рівень активації ензимів – антиоксидантів у них, однак, значно нижчий (у 1,3–1,5 раз), ніж у мієлоїдних клітинах. Можливо, у зв'язку з цим вміст ТБК-активних продуктів у нефракціонованих клітинах кісткового мозку на початкових стадіях інтоксикації тварин, яким вводили кадмію хлорид упродовж семи діб, досягав вищих величин, ніж на інших стадіях експерименту.

Висновки

При тривалій інтоксикації білих щурів шляхом перорального введення кадмій хлориду спостерігається активація процесів пероксидного окиснення ліпідів у клі-

тинах кіткового мозку, що проявляється у зростанні вмісту ТБК-реактивних продуктів у мієлоїдних клітинах і сумарній популяції клітин кісткового мозку впродовж усього експерименту.

При введенні щурам кадмію хлориду впродовж семи діб виявлено зростання активності супероксид-дисмутази, каталази, глутатіонпероксидази і глутатіонредуктази в обох досліджуваних фракціях клітин, однак ступінь активації цих ензимів у сумарній популяції клітин кісткового мозку у 1,3–1,5 раз нижчий, ніж у ізольованих мієлоїдних клітин.

ЛІТЕРАТУРА

1. Baykov B., Gudova M., Stoyanov M. Designing an artificial ecological mesocosm for the study of Cd and Pb impact on the immune system of experimental animals // *Toxicol. Let.* – 1996. – Vol. 89. – P. 5–10.
2. Celik A., Büyükkakilli B., Cimen B., Taşdelen B., Öztürk M.I., Eke D. Assessment of cadmium genotoxicity in peripheral blood and bone marrow tissues of male Wistar rats // *Toxicol. Mech. Methods.* – 2009. – Vol. 19, N 2. – P. 135–140.
3. Liu J., Liu Y., Habeebu S.S., Klaasen C.D. Metallothionein-null mice are highly susceptible to the hematotoxic and immunotoxic effects of chronic CdCl₂ exposure // *Toxicol. Appl. Pharmacol.* – 1999. – Vol. 159, № 1. – P. 98–108.
4. Nunia V., Goyal P.K. Protective effect of diltiazem (a calcium channel blocker) against cadmium-induced toxicity in mice // *J. Environ. Pathol. Toxicol. Oncol.* – 2007. – Vol. 26, N 3. – P. 185–193.
5. Min K.S., Ohyanagi N., Ohta M. et al. Effect of erythropoiesis on splenic cadmium-metallothionein level following an injection of CdCl₂ in mice // *Toxicol. Appl. Pharmacol.* – 1995. – Vol. 134, № 2. – P. 235–240.
6. Mackova N.O., Lenikova S., Fedorocko P. Effects of cadmium on haemopoiesis in irradiated and non-irradiated mice: 2. Relationship to the number of circulating blood cells and haemopoiesis // *Physiol. Res.* – 1996. – Vol. 45, № 2. – P. 101–106.
7. Mishell B.B., Shiigi S.M. *Selected Methods in Cellular Immunology* // W.H. Freeman and Company, San Francisco. – 1980. – 486 p.
8. Сибирная Н.А. Метод фракционирования клеток костного мозга в градиенте плотности смесей фиколла и верографина / Н.А. Сибирная, Б.Ф. Сухомлинов, М.В. Хмиль // *Лаб. дело.* – 1991. – № 4. – С. 24–25.
9. Кудрявцев А.А., Кудрявцева Л.А., Привольнев Т.И. *Гематология животных и рыб* / М.: Колос. – 1969. – 240 с.
10. Дубинина Е.Е., Сальникова Л.А., Ефимова Л.Ф. Активность и изоферментный спектр супероксиддисмутазы эритроцитов и плазмы крови человека // *Лаб. дело.* – 1983. – № 10. – С. 30–33.
11. Pinto R.E., Bartley W. The effect of age and sex on glutathione reductase and glutathione peroxidase activities and on aerobic glutathione oxidation in rat liver homogenates // *Biochem. J.* – 1969. – Vol. 112, № 1. – P. 109–115.
12. Моин В.М. Простой и специфический метод определения активности глутатіонпероксидазы в эритроцитах // *Лаб. дело.* – 1986. – № 12. – С. 724–727.
13. Королюк М.А., Иванова Л.И., Майорова И.Г., Токарев В.Е. Метод определения активности каталазы // *Лаб. дело.* – 1988. – № 1. – С. 16–18.
14. Коробейников Е.Н. Модификация определения ПОЛ в реакции с ТБК // *Лаб. дело.* – 1989. – № 7. – С. 8–9.

15. Орехович В.Н. Современные методы в биохимии. – М.: Медицина, 1977. – 391 с.

SUMMARY

Liliya BILETSKA¹, Galina ANTONYAK²

EFFECT OF INTOXICATION WITH CADMIUM CATIONS UPON PROCESSES OF PEROXIDE OXIDATION OF LIPIDS AND ACTIVITY OF ENZYMES OF ANTIOXIDATIVE SYSTEM IN CELLS OF RAT BONE MARROW

¹*Danylo Halytskyi National Medical University of Lviv,
Pekarska str., 69, 79010 Lviv, Ukraine*

²*Ivan Franko National University of Lviv,
Hrushevskoho str., 4, 79005, Lviv, Ukraine*

The effect of prolonged oral intoxication with cadmium chloride upon processes of peroxide oxidation of lipids (POL) and the activity of enzymes of antioxidative system in cells of total population and in fraction of myeloid cells of rat bone marrow was studied. It was revealed, that every day application of CdCl₂ in dose 3 mg/kg caused the increase in content of TBA-reactive products in both cell fractions studied during all period of the experiment, from the 7-th up to 21-st days. The intensification of POL processes led also to a significant increase in activity of enzymes of antioxidative system (superoxide dismutase, catalase, glutathion peroxidase) in myeloid cells of bone marrow in the initial stages of the experiment (the 7-th day after start of application) with a gradual decrease of activity of these enzymes in the 14-th and 21-st days. Similar interrelations between the level of TBA-reactive products and the activity of enzymes of antioxidative system were observed in total population of cells of rat bone marrow. Never the less the activity of antioxidant enzymes in this population was 1.3–1.5 times lower then in the fraction of myeloid cells. The observed effects can depend from the heterogeneous types of cells composing hemopoietic tissue and responding differentially to oxidative stress induced by cadmium ions.

Keywords: bone marrow cells, cadmium, peroxide oxidation of lipids, enzymes of antioxidative system

РЕЗЮМЕ

Лилия БИЛЕЦКАЯ¹, Галина АНТОНЯК²

ВЛИЯНИЕ ИНТОКСИКАЦИИ КАТІОНАМИ КАДМІЯ НА ПРОЦЕСИ ПЕРЕКИСНОГО ОКИСЛЕНИЯ ЛИПИДОВ И АКТИВНОСТЬ ЭНЗИМОВ АНТИОКСИДАНТНОЙ СИСТЕМЫ В КЛЕТКАХ КОСТНОГО МОЗГА КРЫС

¹*Львовский национальный медицинский университет имени Данила Галицкого,
ул. Пекарская, 69, 79010 Львов, Украина*

²*Львовский национальный университет имени Ивана Франко,
ул. Грушевского, 4, 79005 Львов, Украина*

Изучали влияние продолжительного перорального введения хлорида кадмия на процессы перекисного окисления липидов (ПОЛ) и активность ферментов антиоксидантной системы в суммарной популяции и во фракции миелоидных клеток костного мозга крыс. Показано, что ежедневное введение CdCl₂ в дозе 3 мг/кг вызывало повышение содержания ТБК-реактивных продуктов в обеих исследованных фракциях клеток на протяжении всего экспериментального периода, начиная с 7 по 21 сутки. Интенсификация процессов ПОЛ приводила к достоверному повышению активности ферментов антиоксидантной системы (супероксиддисмутазы, каталазы и глутатионпероксидазы) в миелоидных клетках костного мозга в начальном периоде эксперимента (7-е сутки от начала введения) с постепенным снижением активности этих ферментов на 14 и 21 сутки от начала введения токсиканта. Подобные

соотношения между содержанием ТБК-реактивных продуктов и активностью ферментов антиоксидантной системы проявлялись также в суммарной популяции клеток костного мозга крыс. Вместе с тем, уровень активации ферментов-антиоксидантов в данной популяции был в 1,3 – 1,5 раз ниже, чем во фракции миелоидных клеток. Выявленные эффекты могут быть обусловлены гетерогенностью типов клеток, входящих в состав кроветворной ткани, по-разному реагирующих на индуцированный катионами кадмия оксидативный стресс.

Ключевые слова: клетки костного мозга, кадмий, перекисное окисление липидов, ферменты антиоксидантной системы.

Надійшла: 08.02.2013.
Після доопрацювання: 14.02.2013.
Прийнята до друку: 20.02.2013.

ЗМІСТ

РОЗДІЛ І. ХІМІЯ

Анатолій ТУРОВСЬКИЙ, Андрій КИЦЯ, Лілія БАЗИЛЯК. Квантово-хімічне моделювання кінетики та механізму гідролізу метилацетату в реакціях ферментативного і гомогенного каталізу хімотрипсином і серином	7
Микола БЛАЖЕЄВСЬКИЙ, Оксана КОРЕТНИК. Окисно-відновний потенціал системи пероксомоносульфат/сульфат та його залежність від pH середовища.....	28
Михайло ЯЦИШИН, Іванна ДЕМЧИНА, Олександр РЕШЕТНЯК, Наталя ПАНДЯК. Вплив стану поверхні електрода з аморфного сплаву $Al_{87}Ni_8Y_5$ на мікроструктуру та морфологію осаджених поліанілінових плівок.....	35
Сергій ІВАНЧЕВ. Поліетилен і його місце в сучасному полімерному матеріалознавстві	45
Євгеній ФЕДЕВИЧ, В'ячеслав ЖИЗНЕВСЬКИЙ. Розроблення методів одержання метилметакрилату (до 100-річчя від дня народження проф. Д. Толопка)	54
Андрій КИЦЯ, Юрій ГРИНДА, Юрій МЕДВЕДЕВСЬКИХ. Кінетичні особливості синтезу наночастинок срібла у водному середовищі	60
Мирослава КОВБУЗ, Оксана ГЕРЦИК, Лідія БОЙЧИШИН, Богдан КОТУР. Електрокаталітичні властивості аморфних металевих сплавів на основі заліза та алюмінію електрохімічна	67
Василь ЗІНЧУК. Фотометричне визначення пероксомоносульфатної кислоти та нітриту за їхньої сумісної присутності	75
Роман МАКІТРА, Володимир РОГОВИК, Галина МІДЯНА, Олена ПАЛЬЧИКОВА. Залежність хроматографічних об'ємів затримуваних речовин від їхніх фізико-хімічних характеристик.....	80
Володимир ДУТКА, Володимир ЩОДРИЙ, Тимофій ГРИЦЕЛЯК, Ярослав КОВАЛЬСЬКИЙ. Будова та електронні властивості діацильних дипероксидів	89
Анатолій ЗЕЛІНСЬКИЙ, Анатолій ФЕДОРЧУК, Оксана ЗЕЛІНСЬКА, Роман ГЛАДИШЕВСЬКИЙ. Закономірності в кристалічній будові сполук систем $U-\{Fe, Co, Ni\}-Ga$	96
Роман МАКІТРА, Маргарита СЕМЕНЮК. Розвиток промислового видобутку нафти в галичині у XIX ст.....	108

М А Т Е Р І А Л И

Пам'яті засновника львівської кристалохімічної школи, видатного вченого, професора Євгена Гладишевського (1924–2012).....	121
Онуфрій БАНАХ. Спомини про Т.М. Полонського (до 110-річчя від дня народження)	124

Онуфрій БАНАХ. Спомини про професора М. Туркевича	130
Онуфрій БАНАХ. До історії Луцького ЗНФ при Львівському університеті	136

РОЗДІЛ II. Б І О Х І М І Я

Володимир АНТОНЮК, Лідія ПАНЧАК, Марина СТАРИКОВИЧ, Ростислав СТОЙКА. Нові манозоспецифічні лектини однодольних рослин. Очистка та порівняльна характеристика	141
Лілія БІЛЕЦЬКА, Галина АНТОНЯК. Вплив інтоксикації катіонами кадмію на процеси пероксидного окиснення ліпідів та активність ензимів антиокси- дантної системи у клітинах кісткового мозку щурів	156
ЗМІСТ	163
CONTENTS	165

CONTENTS

CHAPTER I. CHEMISTRY

Anatoly TUROVSKY, Andry KYTSYA, Liliya BAZYLYAK. Quantum-chemical modeling of the kinetics and chemical mechanism of the methyl acetate hydrolysis in reactions of the enzymatic and homogeneous catalysis by chemo-trypsin and serine	7
Mykola BLAZHEEVSKIY, Oksana KORETNIK. Oxidation-reduction potential of peroxomonosulphate/sulphate system and its dependence on pH medium	28
Mykhaylo YATSYSHYN, Ivanna DEMCHYNA, Oleksandr RESHETNYAK, Natalya PANDYAK. The influence of the condition of the surface of $Al_{87}Ni_8Y_5$ amorphous alloy electrode on the microstructure and morphology of the deposited polyaniline films	35
Sergey IVANCHEV. Polyethylene and its place in nowadays polymeric material science	45
Eugeny FEDEVYCH, Vyacheslav ZHYZNEVSKII. The elaboration methods of methyl-metacrylate receiving	54
Andriy KYTSYA, Yuriy HRYNDA, Yuriy MEDVEDEVSKIKH. Kinetic peculiarities of the silver nanoparticles synthesis in aqueous media	60
Myroslava KOVBUZ, Oksana HERTSYK, Lidia BOJCHYSHYN, Bogdan KOTUR. Electrocatalytic properties of the amorphous metallic alloys based on iron and aluminium	67
Vasyl' ZINCHUK. Simultaneous photometric determination of peroxomonosulfuric acid and nitrite	75
Roman MAKITRA, Volodymyr ROHOVYK, Galyna MIDYANA, Olena PALCHIKOVA. The dependence between chromatographic retention volumes of substances and their physico-chemical properties	80
Volodymyr DUTKA, Volodymyr SHTSHODRYI, Timophyi GRYTSELYAK, Yaroslav KOVALSKYI. Structure and electronic properties of diacyldiperoxides	89
Anatoliy ZELINSKIY, Anatoliy FEDORCHUK, Oksana ZELINSKA, Roman GLADY-SHEVSKII. Regularities in crystal structures of the compounds in the U-{Fe, Co, Ni}-Ga systems	96
Roman MAKITRA, Margaryta SEMENYUK. Development of industrial oil production in Galicia in the nineteenth century	108

M A T E R I A L S

In memory of the founder of Lviv school of crystal chemistry, Professor Evgen Gladyshevskii (1924–2012)	121
---	-----

Onufriy BANAKH. Memoirs about T.M. Polonsky (To 110-th anniversary of his birth)	124
Onufriy BANAKH. Memoirs about M. Turkevycha (To 100-th anniversary of his birth).....	130
Onufriy BANAKH. To the history of Lutsk GSF at Lviv University	136

CHAPTER II. BIOCHEMISTRY

Volodymyr ANTONYUK, Lydya PANCHAK , Maryna STARYKOVYCH, Rostislav STOIKA. A new mannose-specific lectins monocotilidone plants. Purification and comparative description	141
Liliya BILETSKA, Galina ANTONYAK. Effect of intoxication with cadmium cations upon processes of peroxide oxidation of lipids and activity of enzymes of antioxidative system in cells of rat bone marrow	156
CONTENTS	165

Правила для авторів

“Праці НТШ. Хімія і біохімія” висвітлюють результати експериментальних досліджень та огляди з питань хімії і біохімії, а також рецензії на монографії, підручники і матеріали, присвячені пам’ятним та історичним датам, ювілеям.

Подання статті для публікації в “Працях НТШ. Хімія і біохімія” передбачає, що в ній міститься оригінальний матеріал, який не був раніше опублікований.

Обсяг оригінальних статей до 12 сторінок, оглядів – до 20 сторінок, короткі повідомлення – до 4 сторінок (включаючи ілюстративний матеріал, список посилань та резюме).

Рукопис статті слід набрати у форматі MS Word. Електронний варіант статті та супроводжуючий лист надіслати на адресу: kotur@franko.lviv.ua, з відміткою розділу – хімія або біохімія.

Рукопис статті (висота шрифту 12 Times New Roman, інтервал 1,5), треба оформити у такому порядку: УДК, ім’я та прізвище автора(авторів), назва статті, місце праці й повні службові адреси авторів, e-mail автора для листування, резюме українською мовою (до 200 слів), до 5 ключових слів, текст статті, подяки, список цитованої літератури, підписи до таблиць, таблиці, підписи до ілюстрацій, ілюстрації, анотація англійською мовою (ім’я та прізвище автора(авторів), назва статті, місце праці й повні службові адреси авторів, e-mail, розширений текст анотації (об’єм до 1 ст.), до 5 ключових слів), анотація російською мовою, відповідна до української анотації.

Мова. Статті друкують українською (з англійською та російською анотаціями) або англійською (з українською та російською анотаціями) мовами. Для осіб, що не володіють українською мовою, редакція забезпечить переклад анотації з англійської на українську.

Ілюстрації треба приготувати в електронній формі у .cdr, .jpg або .tif форматах. Кожен рисунок – в окремому файлі з назвою й номером, як у тексті (напр. Rys1.tif, Rys2.tif).

Посилання на літературу слід позначати номерами у квадратних дужках. Перелік літератури наводити у порядку цитування.

Статті до “Праць НТШ. Хімія і біохімія” (випуск 2014 р.) просимо подавати до 30 жовтня 2013 року. Кошти за редагування та видавничі витрати випуску становлять 10 грн/сторінка. Редколегія повідомить авторів про терміни та умови їх переказу окремо після прийняття статті до друку. Після виходу журналу у світ авторам кожної статті буде надіслано один примірник на адресу автора для листування.

Архів журналу в Інтернеті: www.nbu.gov.ua/portal/Chem_Biol/Pntsh/index.html.

Наукове видання

**Праці Наукового товариства ім. Шевченка
Т. XXXIII**

Хімія і біохімія

Літературний редактор: *Наталія ПЛИСА*

Коректор: *Любов БАРТОШЕВСЬКА*

Комп'ютерне макетування: *Анатолій ЗЕЛІНСЬКИЙ*

Здано до складання 20.02.2013. Підписано до друку 22.05.2013.
Формат 70×100 ¹/₈. Папір офсетний №1. Умовн. друк. арк. 13,54.
Зам. № 05-1/13.
Тираж 100 прим.

Наукове товариство ім. Шевченка
79013 Львів, вул. Генерала Чупринки, 21

Видруковано в Дослідно-видавничому центрі
Наукового товариства ім. Шевченка
79008, вул. Винниченка, 26

Свідоцтво про внесення до Державного реєстру
суб'єктів видавничої справи ДК № 884 від 04.04.2002 р.