

спектроскопії дифузного відбиття та кривих ДТА і ТГА продуктів взаємодії при 1000 °С показує наявність сполук Eu (II) і, ймовірно, Ce (IV). На користь процесу взаємодії між компонентами системи та фторування MgO свідчать дані РФА, а також батохромний зсув смуги поглинання в середньому й далекому ІЧ-діапазонах спектра.

SUMMARY. By means of group of experimental methods the possibility of application of system CeF_3 — EuF_3 for fluorination of oxygen-containing impurity MgO in a material for interference optics — MgF_2 with a low refractive index is shown. The analysis of data of diffuse reflectance spectroscopy and DTA/TGA curves of products of interaction at 1000°C reveals presence of Eu (II) and Ce (IV) compounds. In favour of process of interaction between components of system and fluorination of MgO XRDA data, as well as bathochromic shift of a band of absorption in the middle and far IR ranges of a spectrum testify.

1. *Абильситов Г.А., Гонтарь В.Г., Колтаков А.А. и др.* Технологические лазеры. Справочник / Под общ. ред. Г.А. Абильситова. -М.: Машиностроение, 1991. -Т. 2.
2. *Handbook of Infrared Optical Materials* / Ed. P. Klocek. -New-York; Basel; Hong Kong.: Marcel Dekker Inc., 1991.

3. *Окатов М.А., Антонов Э.А., Байгожин А. и др.* Справочник технолога-оптика / Под ред. М.А. Окатова. -2-е изд., перераб. и доп. -СПб.: Политехника, 2004.
4. *Зінченко В.Ф., Соболев В.П., Кочерба Г.І., Тімухін Є.В.* // Фізика і хімія тв. тіла. -2007. -**8**, № 3. -С. 441—450.
5. *Тімухін Є.В., Зінченко В.Ф., Еремін О.Г. и др.* // Журн. неорган. химии. -2007. -**52**, № 6. -С. 999—1004.
6. *Dumas L., Chatillon C., Quesnel E.* // J. Crystal Growth. -2001. -**222**. -Р. 215—234.
7. *Зінченко В.Ф., Єрьомін О.Г., Тімухін Є.В. та ін.* // Фізика і хімія тв. тіла. -2005. -**6**, № 3. -С. 442—447.
8. *Тімухін Є.В., Зінченко В.Ф., Жихарева Є.О., Ковалевська І.П.* // Там же. -2007. -**8**, № 2. -С. 327—330.
9. *Зінченко В.Ф., Єфрюшина Н.П., Єрьомін О.Г. та ін.* // Там же. -2004. -**5**, № 3. -С. 525—532.
10. *Zinchenko V., Zakharenko M., Belyavina N. et al.* // Mold. J. Phys. Sciences. -2006. -**5**, № 4. -Р. 3—8.
11. *Бацанова Л.Р.* // Успехи химии. -1971. -**40**, № 6. -С. 945—979.
12. *Браун Д.* Галогениды лантаноидов и актиноидов / Под ред. И.В. Тананаева. -М.: Атомиздат, 1972.
13. *Пат. 60760А, Україна, МПК7 C03 C 17/22.* -Опубл. 15.10.2003; Бюл. № 10.
14. *Зінченко В.Ф., Еремін О.Г., Єфрюшина Н.П. и др.* // Журн. неорган. химии. -2005. -**50**, № 5. -С. 748—753.
15. *Yonezava S., Jae-Ho K., Takashima M.* // Solid State Sciences. -2002. -**4**. -Р. 1481—1485.

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

Поступила 27.08.2009

УДК 541.49:546.04

Л.А. Хмарская, А.В. Штеменко

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТОВ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ВОДА—*n*-ОКТАНОЛ ДЛЯ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ И КАРБОКСИЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ НИКЕЛЯ (II), МЕДИ (II) И ЦИНКА (II)

Установлены коэффициенты распределения для комплексных соединений никеля (II), меди (II) и цинка (II) с лигандами различной природы в системе вода—*n*-октанол. Показана зависимость величины липофильности от строения комплекса — природы центрального атома, строения лигандов и их количества.

Одной из характеристик, описывающих свойства веществ, является коэффициент распределения вода—органический растворитель. Подобная количественная характеристика используется в достаточно большом количестве областей. Коэффициент распределения при определенной темпера-

туре является величиной, индивидуальной для каждого вещества. В связи с этим целесообразно проводить предварительную идентификацию веществ по значению коэффициента распределения. С другой стороны, данные по коэффициентам распределения можно использовать для извлечения двух (или бо-

© Л.А. Хмарская, А.В. Штеменко, 2010

лее) веществ из водного раствора путем подбора соответствующего органического растворителя.

Использование данных по коэффициентам распределения дает возможность оценки влияния различного рода загрязняющих и отравляющих веществ на биологические объекты, в том числе и на человека. При создании и изучении влияния на организм ряда лекарственных препаратов коэффициент распределения является одним из первых факторов оценки способности вещества оказывать фармакологическое действие. Для оценки биологической активности как лекарственных, так и отравляющих веществ используется показатель липофильности. Этот показатель широко применяется для оценки потенциальной возможности вещества взаимодействовать с липидным матриксом биологических мембран. Существует определенная взаимосвязь между липофильностью вещества и его биологической активностью, поскольку липофильность в значительной мере определяет его возможность транспортировать в клетку биологические молекулы и далее взаимодействовать с ними.

Чаще всего для оценки показателя липофильности в качестве органической фазы используют *n*-октанол [1], который в данном случае соответствует характеристикам липидного матрикса мембран.

В литературе существует большое количество работ, связанных с определением коэффициентов распределения вода—*n*-октанол для веществ различной природы. Также имеется ряд программных продуктов, основанных на аддитивности субструктурных фрагментов молекулы, согласно которым можно произвести приближенный расчет величины коэффициента распределения. Однако подобные программы обладают рядом недостатков, а в литературных источниках практически отсутствуют данные по коэффициентам распределения для большинства комплексных частиц.

В данной работе мы попытались частично ликвидировать такой пробел: на основе экспериментальных данных определены коэффициенты распределения для комплексных соединений некоторых *d*-элементов с азотсодержащими и ацидолигандами.

Все исследуемые комплексы получали путем смешивания непосредственно в водных растворах солей соответствующих металлов и соответствующих солей лигандов. В качестве солей использовались реактивы $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, NiSO_4 ,

$7\text{H}_2\text{O}$, HCOONa , CH_3COONa , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COONa}$, $\text{N}_2\text{H}_5\text{Cl}$ — марка реактивов ч.д.а. (АЛСИ, Киев); 20 %-й раствор $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ марки ч.д.а. (ТОВ Хіммед.ua, Киев). Дипиридилные комплексы $[\text{Cu}(\text{bpy})_3]\text{CrO}_4$ и $[\text{Zn}(\text{bpy})_3]\text{CrO}_4$ (где bpy — молекула α, α' -дипиридила) были синтезированы и предоставлены для исследования профессором М. Cieslak-Golonka. (Institute of inorganic Chemistry and Metallurgy of Rare Elements, University of Technology, Poland). Контроль за образованием комплексных частиц осуществляли спектрофотометрическими методами [2—5].

Вода, используемая в экспериментах, подвергалась двойной дистилляции. Для создания постоянной ионной силы применяли фосфатный буфер [6] (KH_2PO_4 с добавлением кислоты или щелочи). В качестве органической фазы использовали *n*-октанол марки ч.д.а. (Merks).

Оптическую плотность измеряли на спектрофотометре ЛОМО СФ-46, для оценки pH применяли pH-метр-милливольтметр pH-150МА с комбинированным стеклянным электродом (ЭСК-10601/4). Все эксперименты проводили при температуре 18—20 °С.

Для определения коэффициента распределения использовался классический “shake-flask” метод [7]. Отбор проб проводили через 30, 60, 120 мин, контрольный — через сутки. При проведении экспериментов концентрации исследуемых комплексов варьировались от 10^{-5} до 10^{-1} М. Соотношения вода—*n*-октанол изменяли в пределах от 1:1 до 1:10 в зависимости от исследуемого вещества.

Коэффициент распределения оценивали по формуле:

$$b_i = \frac{v_{\text{oktanol}}}{v_{\text{water}}} = \frac{V_{\text{oktanol}} \cdot (C_0^{\text{water}} - C_i^{\text{water}})}{V_{\text{water}} \cdot C_i^{\text{water}}},$$

где v , V — количество исследуемого вещества и объем в соответствующей фазе; C_0^{water} , C_i^{water} — концентрация вещества в воде в нулевой и текущий момент времени.

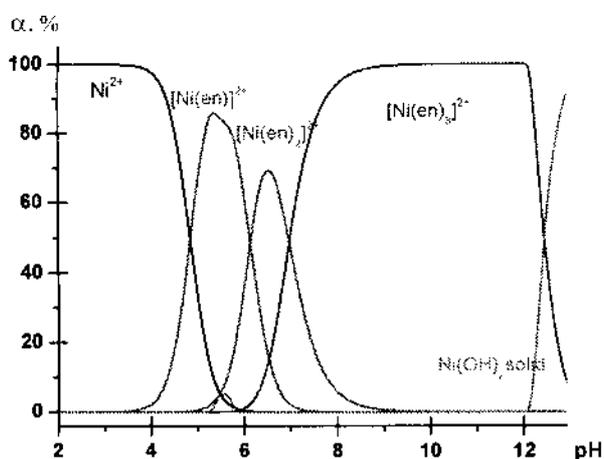
Для оценки влияния pH среды на форму существования комплексных ионов в растворе были рассчитаны и построены диаграммы распределения (с помощью программ CHEAQSPRO и HySS [8]). При расчетах использовали константы, взятые из базы данных программы CHEAQSPRO [9].

Как известно из литературы, ионы металлов не обладают липофильностью как в виде аквакомплексов, так и в виде гидроксокомплексов. В то же время исследуемые лиганды достаточно хоро-

Т а б л и ц а 1

Значения коэффициентов распределения исследуемых лигандов в системе вода—*n*-октанол

Соединение	Формула	$\lg b_i$
Гидразин	N_2H_4	-1.45
Этилендиамин	$NH_2CH_2CH_2NH_2$	-0.98
Бипиридил	$C_{10}H_8N_2$	1.73
Муравьиная кислота	$HCOOH$	-0.54
Уксусная кислота	CH_3COOH	-0.17
Пропионовая кислота	CH_3CH_2COOH	0.33

Рис. 1. Диаграммы распределения доля *i*-й частицы — рН для соотношения Ni (II) : en = 0.01 M : 0.1 M.

шо растворяются в октанол, а такой лиганд как α, α' -дипиридил практически не растворяется в водной фазе. Литературные данные [10, 11] по величине липофильности лигандов приведены в табл. 1.

Комплексы исследуемых двухвалентных металлов с гидразином и этилендиамином получали непосредственно в водных растворах путем смешивания соответствующих компонентов. Изменяя мольные соотношения реагирующих компонентов и рН раствора, получали необходимые для измерения комплексные ионы. Графически это представлено в виде диаграмм распределения. Так, на рис. 1 приведена типичная диаграмма распределения для системы Ni (II)—en—OH.

При анализе равновесия в водных растворах металл—лиганд необходимо обратить внимание на различное значение координационных чисел никеля (II), цинка (II) и меди (II) при образовании комплексных частиц с гидразином и этиленди-

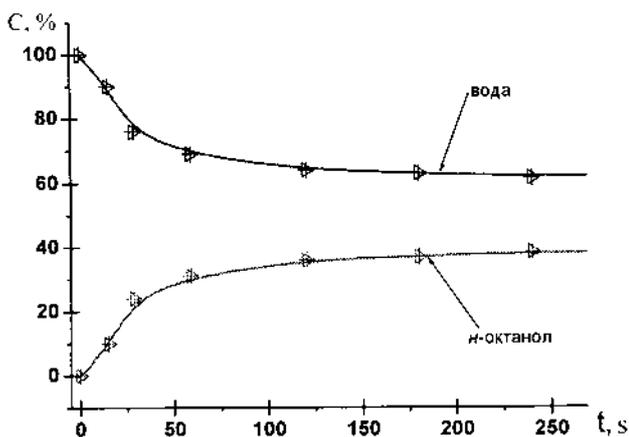
мином [2]. Так, для комплексов Zn^{2+} и Cu^{2+} с гидразином центральному атому отвечает координационное число 4, тогда как ионы Ni^{2+} в таких комплексах проявляют координационное число, равное 6. Для комплексов с этилендиамином наблюдается несколько иная картина. Ион Cu^{2+} проявляет координационное число 4, а ионы Zn^{2+} и Ni^{2+} — 6. Эти различия, как и следовало ожидать, отражаются на величине коэффициента распределения для координационно-насыщенной формы комплексного иона. Описывая особенности исследуемых систем, необходимо также указать на малую устойчивость координационно-ненасыщенных комплексов исследуемых металлов с гидразином, тогда как координационно-насыщенные комплексы являются достаточно устойчивыми. Именно для таких комплексов были определены коэффициенты распределения.

На рис. 2 представлены изменения концентрации комплексного иона $[Ni(N_2H_4)_6]^{2+}$ во времени для водной и органической фаз.

Полученные значения коэффициентов распределения приводим в виде десятичного логарифма $\lg b_i$ (погрешность составляет около 1%): для $[Ni(N_2H_4)_6]^{2+}$ — -0.203; для $[Cu(N_2H_4)_4]^{2+}$ — -0.26; для $[Zn(N_2H_4)_4]^{2+}$ — -0.31.

Для комплексов исследуемых двухвалентных металлов с этилендиамином в водных растворах достаточно четко можно выделить области преобладания необходимых комплексных частиц и измерить коэффициенты распределения (табл. 2).

При изучении коэффициента распределения для дипиридилных комплексов использовали ранее синтезированные комплексные соединения. На

Рис. 2. Изменение концентраций частицы $[Ni(N_2H_4)_6]^{2+}$ в водной и органической фазах.

Т а б л и ц а 2

Коэффициенты распределения вода—*n*-октанол ($\lg b_i$) для этилендиаминовых комплексов

Комплекс	Ni	Cu	Zn
$[\text{Me}(\text{en})]^{2+}$	-0.191	-0.182	-0.231
$[\text{Me}(\text{en})_2]^{2+}$	0.156	0.168	0.118
$[\text{Me}(\text{en})_3]^{2+}$	0.495	—	0.457

Т а б л и ц а 3

Коэффициенты распределения вода—*n*-октанол ($\lg b_i$) для дипиридилсодержащих комплексов

рН	Система	
	медьсодержащая	цинксодержащая
2	-0.77 ± 0.015	$-0.7 \pm 0,01$
6	1.35 ± 0.025	1.95 ± 0.03

рис. 3 приведена диаграмма распределения для систем Cu (II)—bpy—OH.

При анализе этих систем мы столкнулись с рядом особенностей. Как следует из данных, приведенных на диаграммах, при рН 2 комплексные ионы цинка (II) и меди (II) существуют в виде однолигандной частицы, 60 и 80 % соответственно. При рН 6 в системе, содержащей Cu (II), приблизительное соотношение форм частиц составляет: $[\text{Cu}(\text{bpy})]^{2+}$ — 20, $[\text{Cu}(\text{bpy})_2]^{2+}$ — 30, $[\text{Cu}(\text{bpy})_3]^{2+}$ — 50 %. Для системы, содержащей Zn (II), при рН 6 эти соотношения равны $[\text{Zn}(\text{bpy})]^{2+}$ — 15, $[\text{Zn}(\text{bpy})_2]^{2+}$ — 7, $[\text{Zn}(\text{bpy})_3]^{2+}$ — 78 %. Таким образом, в кислой области значение коэффициента распределения относится лишь к одной комплексной частице, тогда как в нейтральной значения измерены для смеси ионов.

Полученные коэффициенты распределения для заданных значений рН приведены в табл. 3.

Для комплексов с карбоновыми кислотами исследования проводились в системах с однолигандным комплексом. Это обусловлено малой устойчивостью комплексов с большим количеством лигандов. На рис. 4 приведена типичная диаграмма распределения для системы металл—карбоновая кислота в зависимости от рН раствора.

Были установлены области существования всех исследуемых комплексов и измерены коэффициенты распределения в соответствующих областях

рН растворов. Эти данные приведены в табл. 4.

Дальнейший сравнительный анализ полученных значений коэффициентов распределения показал, что определяющим фактором липофильности комплексных ионов является характер и количество скоординированных лигандов. Так, для гидразиновых комплексов наибольшей липофильностью обладает комплекс никеля (II) с шестью лигандами, а в случае этилендиаминовых комплексов наиболее липофильны комплексы никеля (II) и цинка (II). При сравнении значений коэффициента распределения для карбоксилатных комплексов четко прослеживается увеличение значения b_i с ростом длины цепи лиганда, тогда как природа центрального атома не оказывает существенного влияния на его величину. Следует также отметить, что значения коэффициентов распределе-

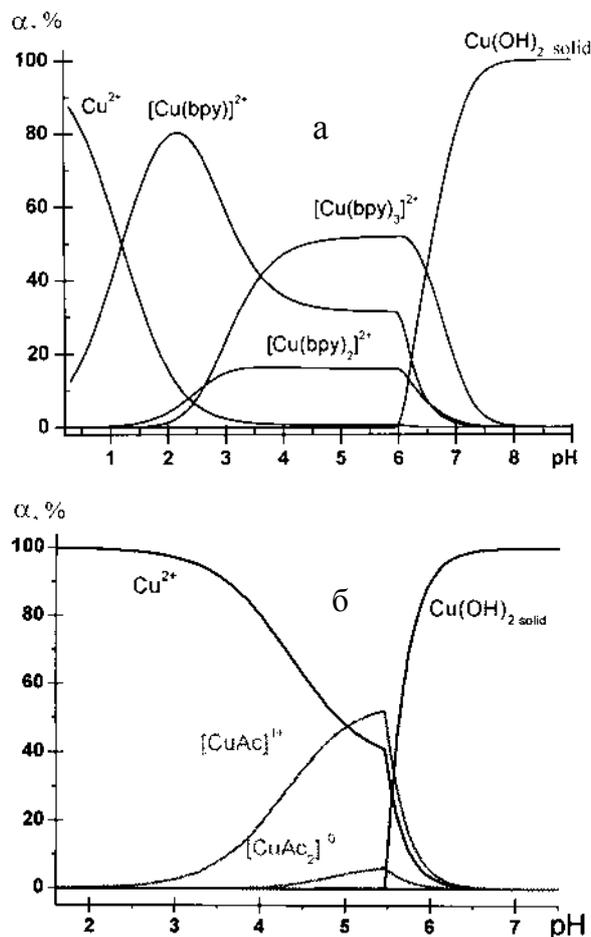


Рис. 4. Диаграммы распределения доля *i*-й частицы —рН для соотношений Cu (II) : bpy = 0.01 М : 0.03 М (а) и 0.0Me²⁺ : Ac = 0.001 М : 0.01 М (б).

Т а б л и ц а 4

Коэффициенты распределения вода—*n*-октанол ($Ig b_i$) для карбоксилатных комплексов

Частица	$[M(\text{COO})]^+$	$[M(\text{CH}_3\text{COO})]^+$	$[M(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO})]^+$
Ni^{2+}	-0.790	-0.370	0.0704
Cu^{2+}	-0.783	-0.420	0.0792
Zn^{2+}	-0.829	-0.466	0.0334

ления для цинковых комплексов на 8-10% меньше, чем для аналогичных комплексов меди(II) и никеля(II). По нашему мнению, это связано с уменьшением радиуса иона цинка(II) по сравнению с ионами меди(II) и никеля(II).

В результате экспериментов определены значения коэффициента распределения для комплексов никеля (II), меди (II) и цинка (II) с дипиридиллом, этилендаминол, гидразином и простейшими карбоновыми кислотами (метановой, этановой и пропановой). Доказано, что природа центрального атома в изученном ряду металлов не оказывает значительного влияния на липофильность комплексной частицы. В то же время количество лигандов является определяющим фактором в значении липофильности. Полученные результаты позволяют более детально определять механизм взаимодействия данных комплексных частиц с клеточными мембранами, тем самым прогнозируя их биологическую активность.

РЕЗЮМЕ. Визначено коефіцієнти розподілу для комплексних сполук нікелю (II), купруму (II) та цинку

Украинский государственный химико-технологический университет, Днепропетровск

(II) з лігандами різної природи у системі вода—*n*-октанол. Показано залежність величини ліпофільності від будови комплексу — природи центрального атома, будови лігандів та їх кількості.

SUMMARY. The partition coefficients for the complexes of nickel (II), cuprum (II) and zinc (II) with ligands of different nature have been determined. The dependence of the lipophilicity magnitude on complex structure (the nature of central atom, the structure and quantity of ligands) were shown.

1. Smith R.N., Hansch C., Ames M.A. // J. Pharm. Sci., 1975. -64. -P. 599—612.
2. Бьеррум Я. Образование аминов металлов в водном растворе. Теория обратимых ступенчатых реакций. -М.: Изд-во иностр. лит., 1961.
3. Мильникова С.И., Астахова К.В. // Журн. физ. химии. -1970. -№ 10. -С. 2500—2504.
4. Carlson J.P., McReynolds F.H., Verhoek F.H. // J. Amer. Soc. -1945. -67. -P. 1334—1339.
5. Ahmad N., Rahman S.M.F. // Zeitschrift fur anorganische und allgemeine Chemie. -1964. -330, № 3—4. -P. 210—214.
6. Рабинович В.А., Халвин З.Я. Краткий химический справочник. -Л.: Химия, 1991.
7. OECD: Guideline for testing of chemicals. "Partition Coefficient" (shake-flask method). OECD, adopted May 1981.
8. Alderighi L., Gans P., Ienco A. et al. // Coord. Chem. Rev. -1999. -184. -P. 311—318.
9. Wilko Verweij (1999—2007) The Netherlands, cheaqs@tiscali.nl, <http://home.tiscali.nl/cheaqs>.
10. Leo A.L., Hansch C., Elkin D. // Chem. Rev. (Washington D.C.). -1971. -71, № 6. -P. 525—616.
11. Dataset of LogP values C – logP (BioByte Corp., Claremont, CA, USA).

Поступила 25.09.2009

УДК 544.435

Д.П. Бабюк, В.В. Нечипорук

КВАНТОВЫЕ ТРАЕКТОРИИ В ИЗУЧЕНИИ РЕАКЦИИ ОБМЕНА ВОДОРОДА $\text{H} + \text{H}_2 = \text{H}_2 + \text{H}$

В рамках гидродинамического подхода к квантовой механике рассмотрено поведение системы при коллинеарном столкновении молекулы и атома водорода. Изучена динамика квантовых траекторий. Для нахождения траекторий предварительно решалось нестационарное уравнение Шредингера методом конечных разностей. Показано, что вследствие сильной интерференции волновой функции прямое применение метода квантовых траекторий для этой системы невозможно.

© Д.П. Бабюк, В.В. Нечипорук, 2010