

высокоактивных акты уринации отсутствовали как в контроле, так и на фоне введения альфа-метил-пара-тирозина.

По количеству фекальных болюсов достоверных отличий не обнаружено: данный показатель неспецифической активности отсутствовал в контрольных и опытных исследованиях.

Выводы. Проведенное исследование поведенческих реакций в популяции самцов позволило разделить животных по выраженности поведенческой активности на три группы. Снижение содержания норадреналина в головном мозге в целом снизило поведенческую активность у животных всех групп контроля. АМРТ индуцировал проявление депрессивно-подобного поведения у исходно средне- и низкоактивных животных. Степень снижения показателей поведения зависит от исходного уровня выраженности поведенческой активности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Арушанян Э.Б. Дофаминергические механизмы мозга и депрессия / Э.Б.Арушанян // Журн. невропатол. и психиатр. – 1987. – Т.87. – В.6. – С. 925–931.
2. Горелова Э.В. Особенности динамики некоторых компонентов зоосоциального поведения крыс в зависимости от характера пространственно-моторной асимметрии / Э.В. Горелова // Ученые записки ТНУ. – 2002. – Т.14 (53). – № 2В. – С.87–91.
3. Benes B., Benesova O., Frankova S., Tikal K. Behavioural and biochemical characteristics of rats genetically selected for high and low activity and defecation rates.// 2nd Intern. Congress of C. I. A. N. S. Prague, Abstracts. – 1975. – V. 1. – P.249–253.

УДК 546.786:544.342

ДОСЛІДЖЕННЯ ВОДНО-ДИМЕТИЛФОРМАМІДНИХ РОЗЧИНІВ З ІЗОПОЛІВОЛЬФРАМАТ-АНІОНАМИ МЕТОДОМ УФ-СПЕКТРОСКОПІЇ

Н. Н. Зайцева, О. Ю. Пойманова

Резюме. Ідентифіковано декавольфрамат-аніон у водно-диметилформамідних підкислених розчинах натрію вольфрамату методом УФ-спектроскопії. Виявлено зростання вмісту декавольфрамат-аніону у розчинах із підвищенням кислотності.

Ключові слова: водно-диметилформамідне середовище, декавольфрамат-аніон.

ВСТУП

При дослідженні утворення ізополівольфраматів у кислому розчині вольфрамат-аніону Глемзер та співр. виявили формування полівольфрамату-У, максимум поглинання якого знаходиться в області 320-325 нм [1]. Корсіні із співр. спостерігали утворення таких же частинок безпосередньо при підкисленні розчину вольфрамату натрію до рН від 0 до 3 [2]. Аніон із характерним жовтуватим забарвленням було виділено потім у вигляді калієвої солі та представлено як додекамер $K_5HW_{12}O_{39} \cdot 4H_2O$ на основі даних полярографії та ультрацентрифугування [3].

Цікаво відзначити, що декавольфрамат-аніон – це єдиний ізополівольфрамат-аніон, який дає характерний сигнал в УФ-видимій області. Це обумовлено його будовою: аніон $W_{10}O_{32}^{4-}$ утворений двома блоками W_5O_{18} , з'єднаними майже лінійними містками $W-O-W$ (448 К, 175°). Єдиними іншими полівольфраматами із групами переносу заряду (зазвичай область 240-270 нм), є α - і β - $P_2W_{18}O_{62}^{6-}$, які також мають димерну структуру, поєднану майже лінійними (435 К) $W-O-W$ містками [4].

Відомо, що при опроміненні світлом декавольфрамат-аніон переходить у збуджений стан. За допомогою комбінації методів лазерного імпульсного фотолізу та дослідженням імпульсного радіолізу перебіг подій після поглинання світла

декавольфраматом в ацетонітрилі може бути виражений схемою (рис. 1), де ХН – субстрат [5].

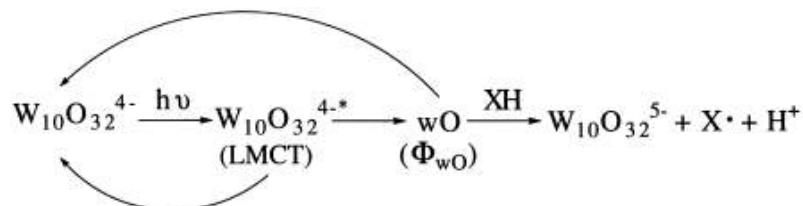
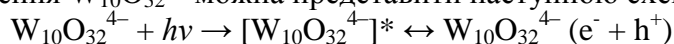


Рис. 1. Перехід між формами декавольфрамат-аніону при поглинанні світла.

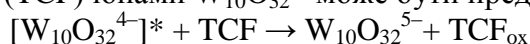
Дослідження піко- і наносекундного лазерного імпульсного фотолізу підтверджує утворення короткоживучих LMCT збудженого стану і перехідних wO, і визначає швидкість розпаду останнього з різними проти-іонами в нітрильних розчинниках. Це також дозволяє припустити, що wO реагує з будь-яким субстратом ХН, в результаті чого отримуємо одноелектронно відновлену сполуку $\text{HW}_{10}\text{O}_{32}^{4-}$ і радикал Х [6].

Унікальна структура $\text{W}_{10}\text{O}_{32}^{4-}$ дає можливість йому проявляти фотокаталітичні властивості. По-перше, декавольфрамат-аніони $\text{W}_{10}\text{O}_{32}^{4-}$ мають аналогічні електронні властивості, що й напівпровідниковий TiO_2 , адже вони обидва мають велику ширину забороненої зони (для мікропористих декавольфраматів складає приблизно 3,6-3,8 еВ, а у випадку TiO_2 – 3,2 еВ. По-друге, $\text{M}_4\text{W}_{10}\text{O}_{32}$, як і TiO_2 містить d^0 перехідного металу та атома кисню. УФ-опромінення $\text{W}_{10}\text{O}_{32}^{4-}$ призводить до утворення збудженого стану $[\text{W}_{10}\text{O}_{32}^{4-}]^*$ зі значними окисними властивостями (приблизно 2,5-2,6 еВ).

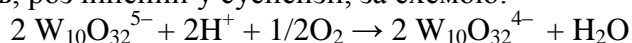
Механізм збудження $\text{W}_{10}\text{O}_{32}^{4-}$ можна представити наступною схемою:



Таким чином, наприклад, ініціювання реакції окислення органофосфорного пестициду трихорофону (TCF) іонами $\text{W}_{10}\text{O}_{32}^{4-}$ може бути представлено схемою:



В процесі окиснення TCF до TCF_{ox} , $\text{W}_{10}\text{O}_{32}^{4-}$ перетворюється на синій комплекс (гетерополі синь) зі змішаною валентністю ($\text{W}^{\text{V}}\text{W}_9^{\text{VI}}\text{O}_{32}^{5-}$), отримавши один електрон від TCF. Формування $\text{W}_{10}\text{O}_{32}^{5-}$ виникає внаслідок міжвалентного ($d^0 \rightarrow d^1$) переносу заряду. Поглинання при 774 нм є характеристикою $\text{W}_{10}\text{O}_{32}^{5-}$, а двоелектронна форма $\text{W}_{10}\text{O}_{32}^{6-}$ дає пік при 622 нм. Відновлення $\text{W}_{10}\text{O}_{32}^{5-}$ до вихідного ступеню окислення ($\text{W}_{10}\text{O}_{32}^{4-}$) відбувається з легкістю і може бути проведене таким акцептором електронів, як молекулярний кисень, розчинений у суспензії, за схемою:



Після проходження цих двох етапів, фотокаталітичний цикл був завершений. Відновлена форма ($\text{W}_{10}\text{O}_{32}^{4-}$) повертається у фотокаталітичний цикл і може здійснювати наступну серію переходів, поки весь TCF не мінералізується [7].

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Для дослідження поведінки ізополівольфрамат-аніонів у водно-диметилформамідних розчинах було обрано систему $\text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{HCl} - \text{NaCl} - \text{DMF} - \text{H}_2\text{O}$ із об'ємним вмістом диметилформаміду 40 об.%. Готували серію розчинів, задаючи іонну силу введенням NaCl 0,40 моль/л, та різну кислотність в інтервалі 0,8-2,3. Даний інтервал кислотностей обрано на основі результатів рН-потенціометричного титрування [8], які показали що основні перетворення відбуваються в області $Z=1,00-1,70$. В роботі досліджено такі розчини, витримані протягом одного місяця.

Аналіз стану ізополівольфрамат-аніонів у розчинах проводили за допомогою двопробеневого спектрофотометра СФ-2000 у діапазоні $\lambda = 200-1000$ нм. Розчини поміщали до кварцової кювети з товщиною поглинаючого шару 10 мм й записували спектри відносно водно-диметилформамідного розчину ($\phi(\text{ДМФА})=40$ об.%).

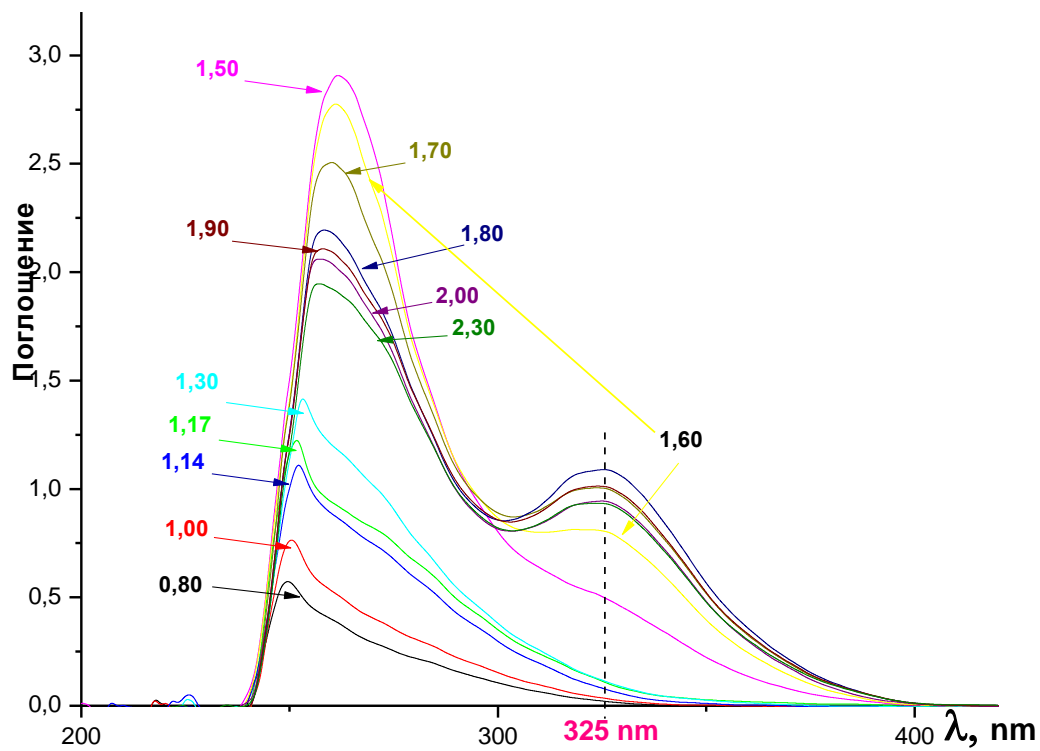


Рис. 2. УФ-спектры для систем $\text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{HCl} - \text{NaCl} - \text{DMF} (40 \text{ об.}\%) - \text{H}_2\text{O}$.

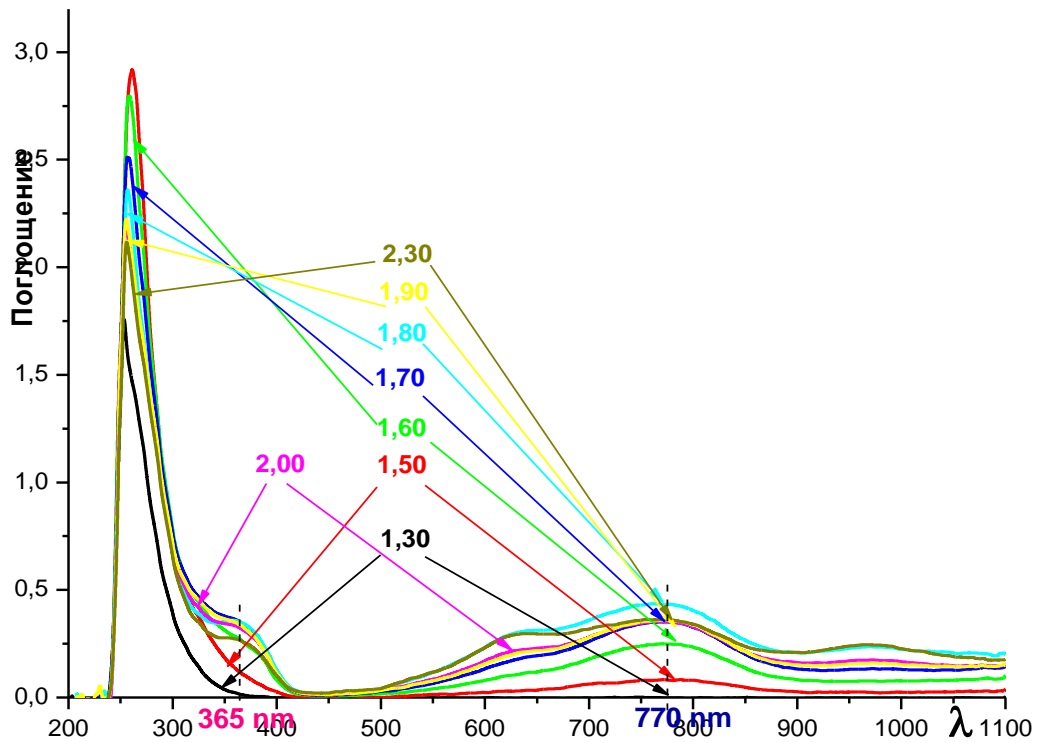


Рис. 3. УФ-спектры для розчинів $\text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{HCl} - \text{NaCl} - \text{DMF} (40 \text{ об.}\%) - \text{H}_2\text{O}$, опромінених світлом.

На УФ-спектрах досліджених підкислених розчинів вольфрамату натрію з 40% вмістом ДМФА, витриманих протягом місяця, (рис. 2) з'являється пік при 325 нм, інтенсивність якого збільшується з ростом кислотності вихідних розчинів, що свідчить про збільшення концентрації декавольфрамат-аніону в них.

Розчини, що були підкислені до кислотностей 1,50-2,30, під дією прямого сонячного світла стають яскраво синіми, в той час як розчини із $Z=0,80-1,40$ залишаються безбарвними. Це обумовлено fotocутливістю декавольфрамат-аніону у присутності диметилформаміду. УФ-спектри, записані з розчинів із $Z=1,30-2,30$, представлено на рис. 3. У порівнянні із УФ-спектрами безбарвних розчинів в даному випадку з'являється пік при 770 нм, який відповідає формі $W_{10}O_{32}^{5-}$. У той же час пік при 325 нм зникає, а натомість з'являється пік при 365 нм, що очевидно відповідає збудженій формі декавольфрамат-аніону $[W_{10}O_{32}^{4-}]^*$. Інтенсивність так само як і у випадку безбарвних розчинів збільшується із ростом кислотності розчинів.

ВИСНОВКИ

Методом УФ-спектроскопії ідентифіковано наявність декавольфрамат-аніону у водно-диметилформамідних розчинах із вмістом ДМФА 40 об.%, витриманих протягом місяця. Зростання інтенсивності піків при 325 нм (у випадку не збудженого стану) та при 365 та 770 нм (у випадку збудженого стану аніону) зі збільшенням кислотності розчинів свідчить про збільшення вмісту декавольфрамат-аніону у цих умовах. Отримані результати допомагають визначити умови утворення найбільшої кількості декавольфрамат-аніону в розчинах, які можна буде використовувати при оптимізації методик синтезу солей із даним аніоном.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Glemser O. Untersuchungen über parawolframate / O. Glemser, W. Höltje // Z. Naturforsch. –1965. – V. 20b, № 3. –P. 398–406.
2. Corsini A. Studies of tungstate solutions in acid medium / A. Corsini, K.S. Subramanian // J. Inorg. Nucl. Chem. –1978. –Vol. 40. –P. 1777–1779.
3. Поуп М.С. Гетерополи- и изополиоксометаллаты: Пер. с англ. /Под ред. Э.Н. Юрченко. – Новосибирск. –Наука. – 1990. – С. 168.
4. Lorente L. Synthesis and properties of the decatungstate ion / L. Lorente, M.A. Martinez, J.M. Arrieta, C. Santiago, A. Arnaiz // Termochimica Acta. – V. 98. – 1986. – P. 89–97.
5. Duncan D.C. Early-time dynamics and reactivity of polyoxometalate excited states. Identification of a short-lived LMCT excited state and a reactive long-lived charge-transfer intermediate following picosecond flash excitation of $[W_{10}O_{32}]^{4-}$ in acetonitrile / D.C. Duncan, T.L. Netzel, C.L. Hill // Inorg. Chem. –1995. – Vol. 34, № 18. –P. 4640–4646.
6. Tanielian C. Decatungstate photocatalysis / C. Tanielian // Coordination Chemistry Reviews. – 1998. – P. 1165–1181.
7. Microporous Decatungstates: Synthesis and Photochemical Behavior / Guo Y., Hu C., Wang X. [et al.] // Chem. Mater. – 2001. – V. 13. – № 11. – С. 4058–4064.
8. Пойманова Е.Ю., Розанцев Г.М., Белоусова Е.Е. Определение условий образования декавольфрамат-анионов в водно-диметилформамидной среде. // Вісник Донецького національного університету, Сер. А: Природничі науки, 2012. – № 1. С. 152–156.