

2. Еремин А.Я., Глянченко В.Д., Чевлытко Н.К. и др. О механизме действия спекающих органических добавок // Кокс и химия. 1985. № 12. С. 5-7.
3. Климовицкая А.Б., Бородина Г.Е., Пивень Г.И. и др. Угольные шихты для коксования и добавки к ним (Обзор) // Кокс и химия. 1989. № 6. С. 9-11.
4. Гагарин С.Г. Регрессионный анализ взаимодействия спекающей добавки с компонентами угольных смесей при коксование // Кокс и химия. 2003. № 2. С. 16-20.
5. Русьинова Н.Д., Максимова Н.Е., Игнашин В.П. и др. Развитие представлений о структуре углей и механизме пиролиза // Кокс и химия. 1991. № 3. С. 8-12.
6. Русьинова Н.Д. Углехимия. - М.: Наука, 2000. 316 с.
7. Liotta R. Formation of caking coals. Exxon Research and Engineering Co. Пат. США № 4259167. Заявл. 23.08.79 № 69059, опубл. 31.03.81.
8. Жеребцов С.И., Лозбин В.И., Полубенцева М.Ф. Взаимодействие бурого угля Александрийского месторождения с метанолом // Химия твердого топлива. 2003. № 2. С. 8 – 13.
9. Карамышева Ф.Н., Жучкова А.Н. Методические рекомендации по планированию эксперимента в технологии стройматериалов. (Планы II порядка на "кубе" размерности 2 и 3). Челябинск, УралНИИст-ромпроект, 1973, С.- 41.
10. Драйпер Н., Смит Г. Прикладной регрессионный анализ: Пер. с англ. - М.: Статистика, 1973.- С. 392 .
11. Бондарь А.Г. Математическое моделирование в химической технологии. Киев: Вища школа, 1973.- С. 280.
12. Жеребцов И.П., Лозбин В.И., Жеребцов С.И., Федорова Н.И. Исследование процесса алкилирования угля метанолом. -Кемерово. 1989. С. 26. Деп. в ВИНТИ 23.03.90.г. № 1523-В90.

□ Авторы статьи:

Жеребцов
Сергей Игоревич
- канд. хим. наук, зав. лаб. углехимического мониторинга Института угля и углехимии СО РАН

Лозбин
Владимир Ильич
- канд. техн. наук, доц. каф. химической технологии твердого топлива и экологии

УДК 541.024:662.62+577.1

Л.Л. Прилепская

ОСОБЕННОСТИ СТАБИЛИЗАЦИИ СВОБОДНОРАДИКАЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ В УГЛЯХ И БИОСИСТЕМАХ

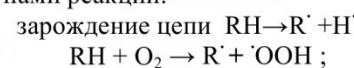
Механизм процессов углеобразования и технологического использования ископаемых углей имеет целый ряд особенностей, идентичных с процессами, происходящими в функционирующих биосистемах, поскольку угли образовались из продуктов биохимического превращения различных растительных остатков. Установление таких общих закономерностей может иметь определенное значение как для моделирования процессов метаморфизма и переработки твердого топлива, так и при поиске новых возможностей регулирования метаболизма и развития патологических состояний в биологических объектах.

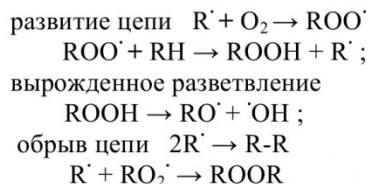
Все современные процессы переработки углей – сжигание, коксование, полукоксование,

газификация, оживление, высокотемпературное окисление и т.д. – начинаются с термической деструкции органической массы угля (ОМУ), в результате которой происходит разрыв валентных связей, активация ОМУ с образованием свободных радикалов. Последние в процессе пиролиза либо рекомбинируют, в результате чего синтезируются конденсированные высокомолекулярные соединения и формируется твердая фаза, либо диспропорционируют путем перераспределения водорода между образующимися продуктами распада, превращаясь в вещества с меньшей молекуллярной массой, составляющие гетерогенную пластическую массу углей, от состава и свойств которой зависит зависит их спекаемость.

Первостепенная роль свободнорадикальных интермедиатов в самых разных химических процессах переработки углей подтверждается методами ЭПР и ЯМР [1, 2].

В условиях естественного углеобразования протекают свободнорадикальные экзотермические процессы окисления, которые в конечном итоге могут привести к самовозгоранию углей. Механизм окисления ТГИ многие авторы [3, 4] объясняют с позиций перекисной теории окисления органических соединений, предложенной Бахом – Энглером и развитой Н.Н. Семеновым, согласно которой радикально-цепной процесс описывается следующими типами реакций:

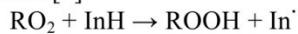




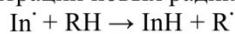
Аналогичный механизм характеризует и многие процессы в живой природе, которые являются сложнейшей совокупностью сопряженных химических превращений с участием различных типов частиц (молекул, ионов, комплексов, свободных радикалов) [5]. Особый интерес в жизнедеятельности клеток и других биосистем представляют свободно-радикальные частицы, которые могут возникать при действии инициаторов (O_2 , O_3 , NO_2 и др.), фотолизе, радиолизе, одноэлектронном переносе с ионов переходных металлов на органические соединения. Их чрезмерное накопление может привести к переходу процесса в нестационарный режим с возникновением мутаций в генном аппарате клетки, патологическим изменениям (канцерогенезу, лучевым заболеваниям и проч.) и гибели организма [6]. Их протеканию способствуют и естественные процессы восстановления кислорода до воды с образованием промежуточных метаболитов с сильными окислительными свойствами: O_2^\cdot , HO^\cdot , OH^\cdot , H_2O_2 и другие пероксиды.

Поэтому для стабилизации радикалов и их дезактивации в живых организмах функционируют защитные системы, к которым относятся различные антиоксиданты – ингибиторы свободнорадикальных процессов (InH), которые имеют подвижный атом водорода, способный вступать в реакции взаимодействия с пероксидными ради-

калами [7]:



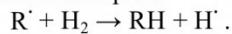
Радикал In^\cdot должен обладать низкой химической активностью, в противном случае не произойдет обрыва цепи, что приведет к возрастанию концентрации новых радикалов:



Вследствие этого использование сложных ингибиторов не всегда эффективно для подавления свободнорадикальных процессов.

Аналогичная проблема имеет место при технологической переработке твердых топлив. Стабилизация радикалов при термолизе ОМУ в условиях избытка доноров водорода препятствует протеканию сложных реакций вторичных превращений и тормозят процессы рекомбинации свободных радикалов в жидкой фазе пластической массы.

Стабилизация радикалов является ключевым аспектом и при получении жидкого топлива из углей [8]. Осуществление термолиза при добавлении в качестве доноров водорода различных растворителей, пастообразователей, содержащих подвижные атомы водорода, приводит к оживлению углей. Для интенсификации этого процесса, суть которого заключается в образовании и стабилизации радикалов, проводят также гидрогенизацию топлив молекулярным водородом в присутствии катализаторов:



Образующийся атомарный водород проявляет еще более высокую стабилизирующую активность.

При рассмотрении возможности использования водорода для торможения свободноради-

кальных процессов в биосистемах выявляется ряд неоспоримых преимуществ в сравнении с природными и синтетическими антиоксидантами и, прежде всего, его экологическая чистота для живых организмов. Его использование исключает образование радикалов In^\cdot , из-за токсичности которых приходится уменьшать дозу препарата-ингибитора, что снижает его тормозящее действие и эффективность как лекарства при канцерогенезе. Поэтому поиск эффективного и малотоксичного ингибитора для биосистем является весьма актуальным.

Итак, в пользу гипотезы о целесообразности использования водорода для биосистем свидетельствуют следующие факты: 1) нетоксичность водорода; 2) участие различных форм водорода (H^\cdot , H^+) во многих биохимических процессах; 3) исключение образования при ингибировании новых радикалов типа In^\cdot ; 4) вероятность избирательного действия молекулярного водорода, который относительно малоактивен и поэтому в первую очередь будет взаимодействовать с активными свободными радикалами; 5) наличие в биосистемах различного рода энзимов, которые способны катализировать процессы гидрирования. Вопросы о том, в какой форме и при каких условиях поставлять водород в организм, требуют дальнейшей экспериментальной проверки.

Таким образом, синтезированное рассмотрение на стыке наук сложных и, на первый взгляд, далеких друг от друга задач может способствовать успешному решению актуальных проблем в химической технологии и медицине.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Грязнов Н.С. Основы теории коксования. – М.: Металлургиздат, 1976. – 312 с.
- Камнева А.И. Химия горючих ископаемых. – М.: Химия, 1974. – 272 с.
- Грязнов Н.С. Пиролиз углей в процессе коксования. – М.: Металлургиздат, 1983. – 184 с.
- Русчев Д.Д. Химия твердого топлива. – Л.: Химия, 1976. – 254 с.
- Свободные радикалы в биологии / Под ред. Н.М. Эмануэля : – М.: В 2 т. Мир, 1979. – Т. 1 – 311 с.

6. Эмануэль Н.М. Общая закономерность изменения содержания свободных радикалов при злокачественном росте // ДАН СССР. - 1974. - Т. 217. - № 1. - С. 245 - 248.
7. Биоантиоксиданты в лучевом поражении и злокачественном росте / Е.Б. Бурлакова, А.В. Алесенко, Е.М. Молочкина и др. - М. : Наука, 1975. - 214 с.
8. Химия и переработка угля / В.Г. Липович, Г.А. Калабин, И.В. Калечиц и др. - М.: Химия, 1988. - 336 с.

□ Автор статьи:

Прилепская
Людмила Львовна
канд. техн. наук, доц. каф. химии и
технологии неорганических веществ

УДК 541.49:546.48.56+547.544.2.298.1

Е.А. Герасимова, Т.Г. Черкасова, Б.Г. Трясунов

КОМПЛЕКСЫ РЕЙНЕКАТОВ МЕДИ (II), КАДМИЯ (II) С ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДОМ И ДИМЕТИЛФОРМАМИДОМ

Координационная и аналитическая химия в течение десятилетий взаимно обогащают друг друга. Оптимизация методов разделения металлов, основанных на реакциях комплексообразования, предполагает понимание закономерностей образования, состава, устойчивости координационных соединений. Одним из наиболее универсальных реагентов является тетраизотиоцианатодиамминхромат (III) аммония (соль Рейнеке). Это соединение служит для выделения аминов, аминокислот, комплексных катионов металлогорганических оснований, давая с ними труднорастворимые, большей частью, хорошо кристаллизующиеся соли. Исполь-

зуется также в количественном анализе как реагент при определении различных катионов металлов.

В литературе описаны методики гравиметрического определения: кадмия с помощью соли Рейнеке и тиомочевины состава $[Cd(SCN_2H_4)_2][Cr(SCN)_4(NH_3)_2]_2$; меди (I) и меди (II) в виде соединений состава $Cu[Cr(NH_3)_2(SCN)_4]$, $[Cu(NH_3)_4][Cr(NH_3)_2(SCN)_4]_2$, ртути (II) – $Hg[Cr(NH_3)_2(SCN)_4]_2$. Цинк определяют объемно-йодометрическим методом в виде $[Zn(NH_3)_4][Cr(NH_3)_2(SCN)_4]_2$. Также тетраизотиоцианатодиамминхромат (III) аммония широко используется в фотоколориметрическом анализе для оп-

ределения органических оснований [1-3].

Авторами [4] описаны методики синтеза и характеристика комплексов одновалентных меди, серебра состава $[M(AM)_2][Cr(NH_3)_2(SCN)_4]$, где $M=Ag^+$, Cu^+ ; $AM=Py$, H_2NCONH_2 , Thio, En.

В данной работе приведены методики синтеза четырех соединений состава $M[Cr(NH_3)_2(SCN)_4]_2 \cdot 6L$, где $M=Cd^{2+}$, Cu^{2+} ; $L=DMSO$, $DMPA$, а также данные физико-химического анализа.

Синтез проводили в две ступени: 1) получение трудно-растворимых в воде reignekatov металлов состава $M[Cr(NH_3)_2(SCN)_4]_2$; 2) растворение соот-

Таблица 1
Результаты химического анализа

Соединения	Вычислено, %				Найдено, %			
	Cr	SCN	Me	DMSO	Cr	SCN	Me	DMSO
$Cu[Cr(NH_3)_2(SCN)_4] \cdot 6DMSO$	8,90	39,73	5,48	40,07	8,75	39,69	5,40	39,98
$Cd[Cr(NH_3)_2(SCN)_4] \cdot 6DMSO$	8,55	38,16	9,21	38,49	8,40	38,10	9,12	38,45
$Cu[Cr(NH_3)_2(SCN)_4] \cdot 6DMFA$	9,14	40,77	5,62	-	9,00	40,70	5,58	-
$Cd[Cr(NH_3)_2(SCN)_4] \cdot 6DMFA$	8,77	39,12	9,44	-	8,68	38,05	9,41	-

Таблица 2
Характеристические полосы ИК спектра

Соединения	Частоты полос поглощения, см^{-1}				
	v(CN)	v(CS)	$\delta(NCS)$	v(NH_3)	v(CO)
$Cu[Cr(NH_3)_2(SCN)_4] \cdot 6DMSO$	2065	735	505	3295	1640
$Cd[Cr(NH_3)_2(SCN)_4] \cdot 6DMSO$	2055	760	495	3270	1645
$Cu[Cr(NH_3)_2(SCN)_4] \cdot 6DMFA$	2065	735	530	3265	1655
$Cd[Cr(NH_3)_2(SCN)_4] \cdot 6DMFA$	2080	800	530	3255	1640