

Grant C. L. // Anal. Chem. 1981. 53. P. 1944. [6] Sunden T., Lindgren M., Cedergren A., Siemer D. D. // Anal. Chem. 1983. 55. P. 2. [7] Tarter J. G. // Anal. Chem. 1984. 56. P. 1264. [8] Weiß J., Göbl M. // Fresenius Z. Anal. Chem. 1985. 320. P. 439. [9] Rocklin R. D., Johnson E. L. // Anal. Chem. 1983. 55. P. 4. [10] Bond A. M., Heritage J. D., Wallace G. G., McCormick M. J. // Anal. Chem. 1982. 54. P. 582. [11] Shimizu K., Osteryoung R. A. // Anal. Chem. 1981. 53. P. 588. [12] Шпигун О. А., Обрезков О. Н., Золотов Ю. А. // ЖАХ. 1986. 41. С. 692. [13] Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. М., 1979.

Поступила в редакцию  
05.02.88

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 2, ХИМИЯ. 1989. Т. 30, № 3

УДК 547.992.2:543.544.422

## ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ И СПЕКТРАЛЬНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ФУЛЬВОКИСЛОТ ПРИРОДНЫХ ВОД

### II. ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОЕ ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ ФУЛЬВОКИСЛОТ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТОВ ПОГЛОЩЕНИЯ ФРАКЦИЙ

И. В. Першина, В. М. Вермул, Т. В. Поленова, Е. К. Иванова

(кафедра аналитической химии)

Изучение влияния условий гель-хроматографического фракционирования на молекулярно-массовое распределение (ММР) фульвокислот (ФК) природных вод позволило сделать предположение, что изменение вида кривой ММР фульвокислот вызвано в основном конформационными процессами в водных растворах ФК, обусловленными их полиэлектролитной природой. Результатом изменения линейных размеров молекул ФК является кажущееся изменение их молекулярных масс, определяемых методом гель-хроматографии. Для подтверждения этого предположения и получения дополнительных сведений о состоянии ФК в водных растворах необходимо изучить влияние их молекулярно-массового состава на спектральные характеристики отдельных фракций.

Поскольку наиболее распространенными методами определения ФК в водах в настоящее время являются оптические — спектрофотометрический и флуоресцентный [1, 2], то выявление зависимости спектральных параметров фракций от молекулярно-массового состава ФК позволит выявить диапазон применимости указанных методов.

В настоящей работе проведено последовательное гель-хроматографирование отдельных фракций, полученных разделением исходного препарата ФК в тех же условиях, и определены эффективные коэффициенты поглощения этих фракций.

**Экспериментальная часть.** Использовали образец ФК, выделенный по схеме [3]. Подробно гель-хроматографический эксперимент описан [4]. Фракционирование проводили на комбинированной колонке, заполненной гелями сефадексов G-15 и G-50. В качестве элюента использовали дистиллированную воду (рН 5,0). Скорость элюирования 1 мл/мин. Для повторного разделения фракции собирали на выходе из колонки, упаривали на ротационном испарителе до объема 2 мл и повторяли фракционирование.

Для определения коэффициентов поглощения пять порций водного раствора ФК (1,6 мг/мл, рН 5,0) объемом 5 мл каждая были разделены на две фракции путем гель-хроматографирования на колонке G-15/50 с внутренним диаметром 2 см и высотой слоя геля 50 см, элюент — дистиллированная вода (рН 5,0). Соответствующие фракции, полученные из 5 порций исходного раствора, объединяли, упаривали досуха на ротационном испарителе, высушивали до постоянной массы в эксикаторе над  $P_2O_5$  и взвешивали.

Эффективные коэффициенты поглощения рассчитывали как отношение оптической плотности раствора ФК к его массовой концентрации по формуле

$$\bar{\varepsilon} = \frac{A \cdot V}{ml} \text{ (л/г} \cdot \text{см)},$$

где  $V$  — общий объем фракции,  $A$  — оптическая плотность раствора,  $m$  — масса фракции,  $l$  — толщина оптического слоя.

Оптические плотности растворов измеряли на спектрофотометре СФ-16,  $\lambda = 337$  нм ( $l = 1$  см), рН измеряли стеклянным электродом на потенциометре рН-340.

**Результаты и обсуждение.** Ранее установлено, что исследуемый образец ФК содержит три фракции, средние молекулярные массы которых составляют 150, 450 и 1000 дальтон (рис. 1, а). Далее они будут называться соответственно низко-, средне- и высокомолекулярными фракциями.

Каждую из этих фракций подвергали повторному гель-хроматографированию, причем характер полученных кривых элюирования существенно зависит от молекулярной массы исходной фракции (рис. 1, б—г). Так, разделение высокомолекулярной фракции приводит к получению одного максимума, положение которого соответствует объему выхода высокомолекулярной (ВМ) фракции исходного препарата ФК. В то же время повторное разделение среднемолекулярной (СМ) и низкомолекулярной (НМ) фракций показывает наличие трех (для СМ) и двух (для НМ) максимумов на соответствующих кривых элюирования.

Полученные результаты можно интерпретировать, исходя из двух предположений.

1. В водных растворах ФК представляют собой смесь в разной степени ассоциированных фрагментов, между которыми существуют подвижные равновесия. В результате гель-хроматографирования происходит нарушение этих равновесий, что приводит к образованию из одной фракции недостающих после разделения образца на фракции. Степень и скорость образования этих фракций будут зависеть от соотношения констант скоростей протекающих реакций ассоциации — диссоциации.

2. ФК в водных растворах — это смесь трех типов частиц, подобных по химической структуре, но различающихся по размерам и массам, причем взаимопревращений между этими частицами не происходит. В таком случае полученные кривые элюирования СМ- и НМ-фракций объясняются относительно низкой разрешающей способностью колонки, что приводит к существенному перекрытию максимумов, соответствующих СМ- и НМ-фракциям на гель-хроматограмме исходного препарата. В силу указанных причин в составе каждой получаемой фракции (за исключением ВМ) содержатся компоненты соседней фракции. Исходя из этого предположения, появление максимума, соответствующего ВМ-фрагментам, требует специального объяснения при

разделении НМ-фракции. Наличие этого максимума, по-видимому, может быть связано с тем, что из-за большей компактности некоторых ВМ-структур они могли выйти в области объемов, соответствующих выходу НМ-фракции. Необходимо также отметить, что доля ВМ-фрагментов в НМ-фракции незначительна (рис. 1, *г*). После повторного фракционирования НМ-фракций в условиях разбавленного раствора ВМ-частицы могли изменить свою конформацию (развернуться), что обусловило появление на кривых элюирования СМ- и НМ-фракций в комомолекулярного максимума.

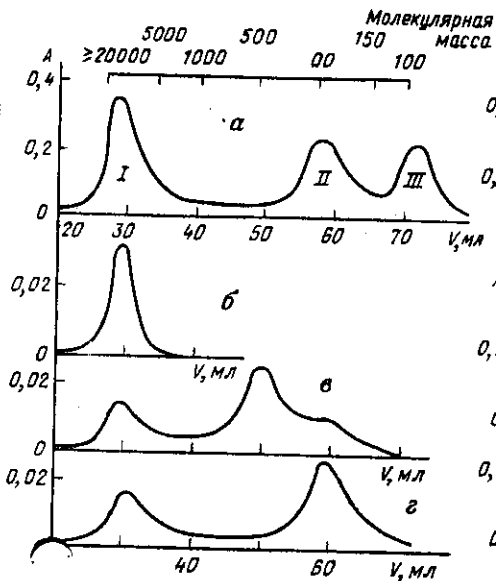


Рис. 1

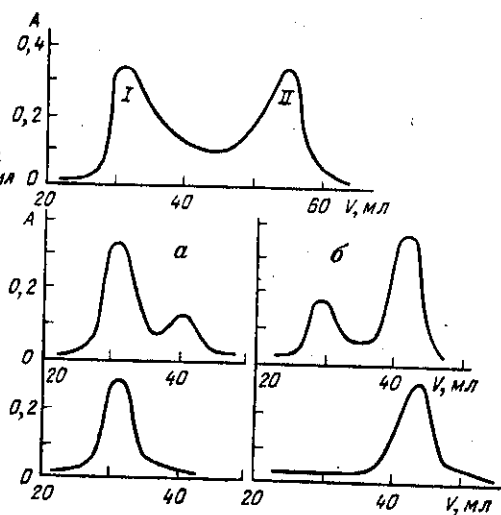


Рис. 2

Рис. 1. Гель-хроматограммы, полученные в результате вторичной разгонки фракций фульвокислот, выделенных из реки Москвы: *а* — исходный образец фульвокислот, *б* — высокомолекулярная фракция I, *в* — среднемолекулярная фракция II, *г* — низкомолекулярная фракция III

Рис. 2. Последовательное двукратное гель-хроматографическое разделение: *а* — высокомолекулярной, *б* — низкомолекулярной фракций образца фульвокислот, выделенного из реки Москвы, хранившегося в течение трех месяцев над  $P_2O_5$ . В верхней части рисунка приведено молекулярно-массовое распределение исходного препарата фульвокислот: I — высокомолекулярная фракция образца фульвокислот, II — низкомолекулярная фракция образца фульвокислот

При справедливости предположения о низкой разрешающей способности колонки, повторяя несколько раз процесс гель-хроматографирования каждой фракции, можно выделить их в чистом виде. Такой эксперимент был проведен на образце ФК, выделенном из реки Москвы и хранившемся в эксикаторе над  $P_2O_5$  в течение 3 месяцев. Как видно на рис. 2, при дегидратации (в условиях выдерживания ФК над  $P_2O_5$ ), в отличие от водных растворов, может происходить изменение фракционного состава ФК, а именно вместо трех максимумов на кривой ММР появляются два, причем положение максимума НМ-фракции не совпадает ни с одним из максимумов ММР исходного образца (рис. 1, *а*). Данный препарат фракционировали на колонке G-15/50 (элюент — дистиллированная вода, рН 5,0, скорость элюирования

1 мл/мин). Полученные фракции упаривали до объема 2 мл и вносили на колонку, затем повторяли описанную процедуру еще раз. Кривые элюирования соответствующих разгонок приведены на рис. 2. Как видно из представленных данных, после фракционирования исходного препарата с последующим двукратным гель-хроматографированием фракций получают кривые элюирования с единственным максимумом, соответствующим по объему выхода выделяемой фракции.

Таким образом, на основании результатов по гель-хроматографическому разделению ФК можно предположить, что ФК представ. от собой смесь трех типов частиц, различных по своим молекулярным массам и не склонных к взаимопревращениям в водных растворах. Следует подчеркнуть, что при длительном хранении (6—10 мес) препарата ФК в водном растворе при температуре 2—5° не происходит изменений в его молекулярно-массовом распределении. Это свидетельствует об отсутствии процессов агрегации—деагрегации в данных условиях.

Для описанного образца ФК, ММР которого приведено на рис. 2, и его двух фракций были рассчитаны величины эффективных коэффициентов поглощения ( $\bar{\epsilon}$ ) при рН 5,0 и 13,0 (таблица), значения кото-

Определение эффективных коэффициентов поглощения растворов отдельных фракций ФК в воде

| Образец                       | V, мл | $A_{507}$<br>(рН 5) | $A_{507}$<br>(рН 13) | m, мг | $\bar{\epsilon}_{507}$<br>(рН 5) | $\bar{\epsilon}_{507}$<br>(рН 13) |
|-------------------------------|-------|---------------------|----------------------|-------|----------------------------------|-----------------------------------|
| Фракция 1 (ВМ)                | 562,0 | 0,284*              | 0,282*               | 5,65  | 28,3                             | 28,1                              |
| Фракция 2 (НМ)                | 308,5 | 0,308*              | 0,311*               | 35,70 | 3,1                              | 3,1                               |
| Исходный раствор ФК (1,6 г/л) | 25,0  | 8,6**               | 8,86**               | 41,00 | 5,1                              | 5,3                               |

$$\bar{\epsilon} = \frac{A \cdot V}{m \cdot l}, \text{ л/г} \cdot \text{см},$$

где V — общий объем раствора фракции ФК, A — оптическая плотность раствора, m — общая масса фракции ФК, l — толщина оптического слоя (1 см).

\* Оптическая плотность измерена относительно растворов сравнения холостого опыта.

\*\* Оптическая плотность раствора измерена после его разбавления в 20 раз.

рых для ВМ-фракции примерно на порядок выше, чем для НМ (таблица). Изменение рН от 5 до 13 практически не влияет на величины  $\bar{\epsilon}$  как отдельных фракций, так и нефракционированного препарата, что противоречит выводу о переходе НМ-фракции ФК в ВМ в сильнощелочной среде [5, 6, 7].

Таким образом, полученные результаты подтверждают гипотезу об отсутствии процессов агрегации—деагрегации молекул ФК в указанных условиях, выдвинутую в [4].

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Генералова В. А. // Гидрохим. мат. 1974. 60. С. 186. [2] Almgren T., Josefsson B., Njuquist J. // Ann. chim. acta. 1975. 78. P. 411. [3] Иванова Е. К., Першина И. В., Поленова Т. В., Черняк С. М. // ЖАХ. 1986. 41. С. 1256. [4] Першина И. В., Вермул В. М., Поленова Т. В., Иванова Е. К. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2, Химия. 1989. 30. С. 176. [5] Сироткина И. С., Загудаева Н. С., Варшал Г. М. // Гидрохим. мат. 1973. 57. С. 153.

[6] Варшал Г. М., Инцкирвели Л. Н., Сироткина И. С., Колосов И. В., Кошечева И. Я. // Геохимия. 1975. 10. С. 1581. [7] Варшал Г. М., Махарадзе Г. А., Велюханова Т. К., Супаташвили Г. Д. // Химический анализ морских осадков. М., 1980. С. 168.

Поступила в редакцию  
21.12.87

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 2, ХИМИЯ. 1989. Т. 30, № 3

УДК 646.824+548.736

## СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА АЦЕТОНИТРИЛЬНОГО СОЛЬВАТА ТРИХЛОРТРИПИРИДИНТИТАНА (III) $TiCl_3(Py)_3 \cdot 2CH_3CN$

С. И. Троянов, М. Ю. Фуркалюк, М. А. Симонов

(кафедра неорганической химии)

Комплексные соединения галогенидов титана (III) находят применение как составная часть катализаторов полимеризации. Известно, что в присутствии некоторых органических веществ, содержащих донорные атомы O или N, существенно повышается стереоспецифичность каталитических систем циглеровского типа [1]. Изучение строения соединений титана (III) представляет также несомненный интерес для выявления особенностей проявления взаимного влияния лигандов в комплексах переходных элементов. В настоящей работе описано получение пиридинового комплекса трихлорида титана и приведены результаты исследования его молекулярной и кристаллической структуры методом рентгеноструктурного анализа.

Комплексное соединение титана (III) было получено из системы, содержащей  $TiCl_3$ , ацетонитрил и пиридин. Известно, что из ацетонитрильных растворов  $TiCl_3$  может быть выделено черное вещество состава  $TiCl_3 \cdot 2CH_3CN$  [2, 3]. Однако комплекс  $TiCl_3$  с пиридином не получается при непосредственном взаимодействии компонентов, тогда как при действии пиридина на  $TiCl_3 \cdot 2CH_3CN$  может быть синтезирован  $TiCl_3 \cdot 2Py$ . Учитывая эти факты, мы попытались получить комплекс  $TiCl_3$  с пиридином, вводя в реакционную систему ацетонитрил. Взаимодействие проводили в стеклянных ампулах при соотношении ацетонитрила и пиридина, равном  $\sim 1:3$ . При нагревании ампулы до  $80^\circ$  раствор быстро окрашивался в буро-коричневый цвет. После выдерживания ампулы при  $80^\circ$  в течение  $\sim 5$  сут ее охлаждали; выделялись крупные темно-коричневые (почти черные) кристаллы, которые отделяли от раствора и высушивали в вакууме при комнатной температуре. Помимо высокой гигроскопичности полученное вещество отличалось и неустойчивостью при хранении в инертной атмосфере (аргон) — постепенно оно превращалось в зеленый порошок. Химический анализ на содержание титана (10,1%) и хлора (21,7%) дал соотношение  $Cl:Ti=2,9$ , что указывало на присутствие титана в степени окисления +3. Наличие в ИК-спектре полос поглощения при  $2260$  и  $2290\text{ см}^{-1}$  (валентные колебания группы  $C\equiv N$ ) свидетельствовало о присутствии слабо связанных (сольватных) молекул ацетонитрила, а полоса при  $440\text{ см}^{-1}$  отвечала координированным молекулам пиридина. Эти заключения были подтверждены рентгеноструктурным анализом монокристаллов комплекса, что позволило установить его формулу:

