

Рис. 2. Графіки Лайнуівера-Берка реакції протомованого гідролізу MNPP у присутності інгібіторів (а) – L1 (неконкурентне інгібування), (б) – L2 (неконкурентне інгібування), (в) – L3 (конкурентне інгібування), (г) – L4 (змішано неконкурентне інгібування)

Висновок. Досліджено інгібування каталітичної реакції гідролізу моно(4-нітрофеніл)фосфату (MNPP) у присутності L1, L2, L3 та L4 і показано, що: перебіг реакції підпорядковується моделі Міхаеліса-Ментен; визначені типи інгібування та розраховані кінетичні параметри K_M (константа Міхаеліса), V_{max} (максимальна швидкість реакції); L1 та L2 неконкурентно інгібують ензим, L3 конкурентно інгібує ЛФ, а L4 змішано неконкурентно інгібує каталітичну дію лужної фосфатази у гідролізі MNPP. Доведено, що піразолвмісні сполуки L1, L2, L3 та L4 є ефективними інгібіторами цинквмісного ензиму лужної фосфатази: їх введення суттєво уповільнює реакцію гідролізу MNPP у присутності лужної фосфатази, що може бути пов'язане з блокуванням біядерного фрагменту активного центру ферменту координацією атомів нітрогену піразолу та бокових замісників.

УДК 541.128, 543.272.2

1. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. – М., 1963.
2. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. – М., 1976.
3. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. – М., 1966.
4. Покровский В.И. Популярная медицинская энциклопедия. – М., 1991.
5. Chang T., Huang S., Huang T. Human Placental Alkaline Phosphatase an Improved Purification Procedure and Kinetic Studies // Eur. J. Biochem. – 1992. – Vol. 209. – P. 241–247.
6. Dean R. Kinetic Studies with Alkaline Phosphatase in the Presence and Absence of Inhibitors and Divalent Cations // BAMBED. – 2002. – Vol. 30, No. 6. – P. 401–407.
7. Hayakawa T., Okada F., Tsutsui M. et al. Effect of Phytate on the Hydrolysis of p-Nitrophenyl Phosphate with Phosphatase from Various Sources // Agric. Biol. Chem. 1991. – Vol. 55, No 3. – P. 651–657.
8. Pouchert, Ch.J. The Aldrich Library of FT-IR Spectra. Edition 1 – 3. – Aldrich Chem. Comp. Inc. USA. 1985.
9. Sachse A., Penkova L., Noel G. et al., Efficient Syntheses of Some Versatile 3,5-Bifunctional Pyrazole Building Blocks. // Synthesis. – 2008, in press.
10. Stec B., Holtz K., Kantrowitz E., J. Mol. Biol. 2000, 299, 1323-1331.
11. Takai A., Mieskest G. Inhibitory effect of okadaic acid on the p-nitrophenyl phosphate phosphatase activity of protein phosphatases // Biochem. J. – 1991. – Vol. 275. – P. 233–239.

Надійшла до редколегії 12.02.08

О. Іщенко, д-р хім. наук, А. Яцимирський, канд. хім. наук,
І. Матушко, асп., Н. Максимович, канд. хім. наук,
О. Ріпка, інж., Н. Деркаченко, інж., Т. Чернявська, канд. хім. наук

АДСОРБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ПРОТМОВАНИХ 3D-МЕТАЛАМИ СЕНСОРНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ SnO₂

Досліджено адсорбційні та каталітичні властивості протмованих 3d-металами (Co, Fe, Ni, Cu) сенсорних матеріалів на основі SnO₂. Для реакції окиснення H₂, так і для реакції окиснення CO, температури максимальної десорбції продукту для всіх каталізаторів на декілька десятків градусів нижчі, ніж температури стовідсоткового перетворення реагентів. Це свідчить про те, що в умовах каталізу десорбційна стадія не є лімітуючою.

Adsorption and catalytic properties of sensor materials based on SnO₂ promoted by 3-d metals (Co, Fe, Ni, Cu) are investigated. Maximal products desorption temperatures for all catalysts on a few tens of degrees are lower than total-lot conversion temperatures of reagents for H₂ and CO oxidation reaction. It is to be evidence that under catalysis desorption step is not limited.

Адсорбційно-напівпровідникові сенсорні матеріали можна розглядати як гетерогенні каталізатори, на поверхні яких перебігають каталітичні окисно-відновні процеси за участю газу, що аналізується. Їхня чутливість багато в чому визначається цими процесами [4; 2-3].

Сенсорні матеріали готували співсадженням гідроксидів Стануму та Стибію з наступним висушуванням при 90 °С й спіканням осаду на повітрі при 700 °С. Отриманий порошок просочували розчинами хлоридів кобальту, заліза, нікелю та міді різних концентрацій, а саме: (1,6·10⁻²–6·10⁻² моль/л для Co і Fe; 0,025·10⁻²–0,4·10⁻² моль/л для Ni; 0,2·10⁻²–1,5·10⁻² моль/л для Cu) і спікали при 590 °С на повітрі.

З цього матеріалу були зроблені високочутливі сенсори водню та карбон монооксиду [3]. Для проведення каталітичного експерименту з окиснення водню та CO з отриманого порошкового матеріалу виготовляли ката-

лізатори, шляхом таблетування та подрібнення на гранули розміром 0,25–0,5 мм.

Каталіз проводився за атмосферного тиску при концентрації водню 0,004 % об., а монооксиду вуглецю 0,1 % об. у повітрі. Мірою каталітичної активності слугувала температура стовідсоткового перетворення реагенту (t_{100}).

Стан частинок, хемосорбованих на поверхні каталізатора, вивчався методом програмованої термодесорбції з мас-спектрометричним аналізом частинок, що десорбуються. Термодесорбційні (ТД) спектри знімалися в інтервалі температур від 20 °С до 600 °С з лінійним нагрівом зразка 10 °С/хв. Отримані дані (температури максимуму термодесорбційного піку – T_{max} , °С та відповідні ним значення енергії десорбції – E_d) наведені в табл. 1 та 2.

Таблиця 1. Каталітична активність та термодесорбційні характеристики каталізаторів окиснення водню

Зразок	$t_{100}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{макс}}^{\text{H}_2\text{O}}, ^\circ\text{C}$	$E_d^{\text{H}_2\text{O}}, \text{кДж/моль}$
SnO ₂	490	330 (с.), (м.і.)	170
SnO ₂ + 0,111 мас. % Co	323	300 (ас.), (і.)	165
SnO ₂ + 0,313 мас. % Fe	345	300 (ас.), (і.)	165
SnO ₂ + 0,044 мас. % Ni	334	280 (ас.), (і.)	160
SnO ₂ + 0,039 мас. % Cu	330	300 (ас.), (і.)	165

Таблиця 2. Каталітична активність та термодесорбційні характеристики каталізаторів окиснення СО

Зразок	$t_{100}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{макс}}^{\text{H}_2\text{O}}, ^\circ\text{C}$	$E_d^{\text{H}_2\text{O}}, \text{кДж/моль}$
SnO ₂	430	180 (с.), (м.і.)	129
SnO ₂ + 0,111 мас. % Co	265	250 (с.), (і.)	150
SnO ₂ + 0,313 мас. % Fe	280	250 (с.), (і.)	150
SnO ₂ + 0,044 мас. % Ni	275	250 (с.), (і.)	150
SnO ₂ + 0,039 мас. % Cu	272	250 (с.), (і.)	150

с. – симетрична форма піку на спектрі; ас. – асиметрична форма піку на спектрі; м.і. – малоінтенсивний пік; і. – інтенсивний пік.

Для зразків до каталізу за симетричною формою десорбційного піку води можна визначити, що вона десорбується з поверхні зразків шляхом рекомбінації, швидше за все ОН-груп.

Після каталітичного окиснення водню тільки для зразків з добавками 3d-металів з'являється молекулярна форма адсорбції води. Це видно через появу десорбційних піків води асиметричної форми. Саме катіон 3d-металу може утримувати молекулу води (продукт реакції) як ліганд за рахунок донорно-акцепторного зв'язку. Отримані результати свідчать на користь одночасної координації молекули водню і хемосорбованого кисню на перехідному металі.

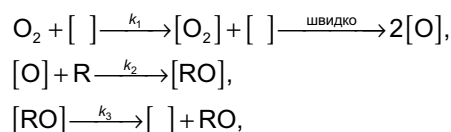
Після проведення реакції каталітичного окиснення карбон монооксиду серед частинок, які десорбуються, СО не виявлений, а реєструється тільки СО₂, що утворився через реакцію СО з хемосорбованим киснем. При цьому для промотованих 3d-металами зразків SnO₂ інтенсивність піка СО₂ набагато вища, ніж для малоактивного каталізатора на основі SnO₂ без добавки. Щодо води, то змін у термодесорбційних спектрах після реакції окиснення СО не відбулося. Вода десорбується з поверхні шляхом рекомбінації ОН-груп.

Згідно кінетичних даних для досліджених каталізаторів справедливе таке кінетичне рівняння:

$$r = kC_R, \quad (1)$$

де R – відновник (СО або Н₂).

Для реакцій глибокого окиснення малих молекул молекулярним киснем на оксидних каталізаторах в [1] запропонована така кінетична схема:



де RO – Н₂O або СО₂.

Згідно наведеної схеми кінетичне рівняння (1) реалізується лише за умови, що k_2 мала величина порівняно з k_1 та k_3 і, таким чином, лімітуючою є стадія взаємодії відновника з поверхневим киснем, а стадії взаємодії О₂ з поверхнею і десорбції продуктів вважаються швидкими.

З аналізу таблиць 1 та 2 видно, що як для реакції окиснення Н₂, так і для реакції окиснення СО, температури максимальної десорбції продукту для всіх каталізаторів на декілька десятків градусів нижчі, ніж температури стовідсоткового перетворення реагентів. Отже, в умовах каталізу десорбційна стадія не є лімітуючою, тобто підтверджується припущення, що $k_3 \gg k_2$, яке було зроблене при аналізі кінетичної схеми.

1. Голодец Г.И. Гетерогенно-каталитические реакции с участием молекулярного кислорода. – К., 1977. 2. Яцимирский В.К., Максимович Н.П., Болдырева О.Ю. Влияние добавок Pt и Pd на чувствительность полупроводниковых сенсоров к водороду и их каталитическую активность в реакции окисления водорода // Теорет. и эксперим. химия. – 2005. – т.41, вып.5. – С. 302–306. 3. Яцимирский В.К., Максимович Н.П. Фізико-хімія адсорбційно-напівпровідникових сенсорів та перспективи їх застосування // Укр. хім. журнал. – 2007. – т.73, вып. 3. – С. 3–15. 4. Vorotyntsev V., Maksimovich N., Yeremina L. Adsorption semiconductor gas sensors and heterogenous catalytic reaction mechanisms // Sensors and Actuators B. – 1996. – Vol. 35–36. – P. 333–337.

Надійшла до редколегії 12.02.08

УДК 541.11

Н. Усенко, канд. хім. наук, В. Березуцький, канд. хім. наук, М. Іванов, канд. хім. наук

ЕНТАЛЬПІЇ ЗМІШУВАННЯ В ПОДВІЙНИХ РОЗПЛАВАХ ЛАНТАНУ І ЦЕРІЮ З ПАЛАДІЄМ ТА ПЛАТИНОЮ

Ентальпії змішування в подвійних розплавах La–Pd та Ce–Pd були досліджені методом калориметрії при температурі 1850 K в усій області концентрацій. Ентальпії змішування в розплавах La–Pt та Ce–Pt досліджувались в області складів до 35 ат. % платини. Виявлені надзвичайно великі екзотермічні ефекти змішування. Мінімальні значення інтегральної ентальпії змішування становлять $-87,3 \pm 3,9$ кДж/моль при вмісті Pd 64 ат. % в розплавах La–Pd та $-96,0 \pm 3,8$ кДж/моль при вмісті Pd 63 ат. % в розплавах Ce–Pd.

Enthalpies of mixing of binary liquid alloys La – Pd and Ce – Pd were investigated by calorimetry at 1850 K over the total composition range. Enthalpies of mixing in La – Pt and Ce – Pt were investigated in composition region 0 – 35 at. % of Pt. Great exothermic effects of alloy formation have been observed. Minimum values of integral enthalpies of mixing are $-87,3 \pm 3,9$ kJ·mol⁻¹ at mole fraction of palladium xPd=0,64 in La – Pd system and $-96,0 \pm 3,8$ kJ·mol⁻¹ at xPd=0,63 in Ce – Pd system.

Бінарні сплави паладію та платини з такими рідкісноземельними металами (РЗМ) як лантан та церій, є перспективними матеріалами для зберігання водню. Потрійні та багатокомпонентні сплави за участю благо-

родних металів та легких лантанодів з Ge, Al та іншими елементами мають унікальні електрофізичні і магнітні властивості, на основі їх створюються сучасні багатокомпонентні матеріали. Окремо слід відзначити сплави