

Викладено дані про особливості будови і застосування нових неорганічних, органічних і полімерних матеріалів та закономірності сорбційних взаємодій в аналітичній хімії.

Для викладачів, наукових співробітників, аспірантів і студентів.

Data on the peculiarities of structure and application of new inorganic, organic and polymer materials, nature of sorption interactions and new aspects of surfactants application in analytical chemistry are presented in the bulletin.

For lecturers, scientists, aspirants and students.

ВІДПОВІДАЛЬНИЙ РЕДАКТОР	М.С. Слободяник, д-р хім. наук, проф., чл.-кор. НАН України
РЕДАКЦІЙНА КОЛЕГІЯ	С.А. Куліченко, канд. хім. наук, доц. (відп. секр.); В.В. Сухан, д-р хім. наук, проф.; В.М. Зайцев, д-р хім. наук, проф., чл.-кор. НАН України; В.К. Яцимирський, д-р хім. наук, проф.; М.Ю. Корнілов, д-р хім. наук, проф.; В.Г. Сиромятніков, д-р хім. наук, проф.; В.П. Хиля, д-р хім. наук, проф.; І.О. Фрицький, д-р хім. наук, проф.; Ю.М. Воловенко, д-р хім. наук, проф.; О.Ю. Колендо, д-р хім. наук, проф.
Адреса редколегії	01030, Київ, вул. Володимирська, 60, хімічний факультет ☎ (38044) 239 33 98
Затверджено	Вченою радою хімічного факультету 14.02.08 (протокол № 7)
Атестовано	Вищою атестаційною комісією України. Постанова Президії ВАК України № 1-05/7 від 09.06.99
Зареєстровано	Міністерством інформації України. Свідоцтво про державну реєстрацію КІ № 251 від 31.10.97
Засновник та видавець	Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Видавничо-поліграфічний центр "Київський університет". Свідоцтво внесено до Державного реєстру ДК № 1103 від 31.10.02
Адреса видавця	01601, Київ-601, 6-р Т.Шевченка, 14, кімн. 43; ☎ (38044) 239 31 72, 239 32 22; факс 239 31 28

Ліціс О., Овчинников В., Слива Т., Амірханов В. Різномілігандні координаційні сполуки лантановидів на основі 2, 2, 2 - трихлор - n - (дипіперидин - 1 - іл -фосфорил) ацетаміду	4
Шатрава Ю., Овчинников В., Слива Т., Амірханов В. Фосфорилвмісні ліганди сульфамідного типу. Синтез і властивості n- біс(диетиламіно)фосфорил]бензолсульфонаміду і n-(диморфолін-4-ілфосфорил)бензолсульфонаміду та деяких солей на їх основі.....	7
Лабунська І., Слободяник М., Брігден К. Визначення речовин, що потрапляють до навколишнього середовища у місцях переробки відходів електроніки. Частина 2. Органічні сполуки	9
Старова В., Щербина М., Куліченко С. Фазоутворення у розчинах аніонної ПАР додецилсульфату натрію у присутності поліелектролітів.....	13
Яцимирський А., Іщенко О., Шкода Т. Взаємодія карбон монооксиду з поверхнею паладію	17
Пенкова Л., Павленко В., Фрицький І. Синтез, кристалічна структура та магнітні властивості біядерного комплексу нікелю(II) з 3-[(1e)-n- гідроксиетанімідоіл]-4-метил-1h-піразол-5-карбоною кислотою	18
Моторіна А., Наджафова О., Мазьєр М. Сорбція фосфоровмісних похідних ціанінових барвників плівковими покриттями на основі діоксиду сіліцію та катіонообмінних поліелектролітів	21
Семенака В., Судавцова В., Кокозей В. Термічна стійкість гетерометалічного комплексу $[Zn_2Cr_2(NCS)_4(Dea)_2(hdea)_2] \cdot 4DMCO$	23
Корольов О., Войтенко З., Левков І., Єгорова Т., Туров О., Шишкін О., Зубатюк Р., Паламарчук Г. Синтез та вивчення реакційної здатності похідних ізоіндола[2,1-a]бензімідазолу в умовах реакцій циклоприсєднання	25
Яцимирський В., Лісняк В., Кіндер Т., Болдирєва О. Вплив Pt та Cs^+ на стан приповерхневого шару та каталітичну активність Nb_2O_5 в реакції окиснення водню	29
Матвіюк Т., Силенко О., Войтенко З. Каталітична реакція Міхаєля в гетероциклічних системах.....	31
Туркевич В., Пріхна Т., Туркевич Д. Термодинамічний розрахунок діаграми плавкості системи $B-B_2O_3-BN$ при 5 ГПа	33
Войтенко Т., Неділько С., Зеленько М., Наумова Д. Вплив заміщення бісмуту на властивості сполуки $Bi_2Sr_2CaCu_2O_y$	35
Циганович О., Легенчук О., Трохимчук А. Особливості концентрування бісмуту(III) та його визначення в фазі силікагелів з прищепленими до поверхні 3-меркаптопропілними групами	37
Гонта Н., Куліченко С. Індукована низькотемпературна міцелярна екстракція для концентрування лабільних субстратів	39
Судавцова В., Шевченко М., Єременко В. Термодинамічні властивості сплавів системи Si-Mg	42
Лелюшок С., Іщенко М., Куліченко С., Дорошук В. Вплив поверхнево-активних речовин на атомно-абсорбційне визначення важких металів з полуменевою атомізацією	44
Матейко І., Судавцова В., Котова Н., Шаркіна Н. Термодинамічні властивості розплавів систем Si – P3M і Si – Al – P3M.....	47
Бєда О., Іщенко О., Гайдай С. Використання мас-спектрометричних досліджень для з'ясування стану поверхневого шару гетерогенних каталізаторів	48
Хоменко Д., Дорошук Р., Лампека Р. Синтез та дослідження комплексу міді з етиловим ефіром 5-(2-піридил)-1,2,4-триазол- α -ілоцтової кислоти	52
Горбачевський А., Дорошук В., Кущевська Н. Міцелярна екстракція талію у присутності аліфатичних монокарбонових кислот та амінів при температурі помутніння.....	54

CONTENTS

Litsis O., Ovchynnikov V., Sliva T., Amirkhanov V. Mixed ligand complexes based on 2, 2, 2 - trichloro - n - (dipiperidin - 1 - yl - phosphoryl) acetamide	4
Shatrava Iu., Ovchynnikov V., Sliva T., Amirkhanov V. Phophoryl containing ligands of sulfamidic type. Synthesis and investigation of N-[bis(diethylamino)phosphoryl]benzenesulfonamide and N-(dimorpholin-4-ylphosphoryl)benzenesulfonamide and some salts on their basis	7
Labunska I., Slobodyanyk M., Brigden K. Determination of the substances that getting to the environment in the places of the processing of the electronic wastes. Part 2. Organic compounds	9
Starova V., Scherbyna M., Kulichenko S. Phase separation in the solutions of anionic surfactant sodium dodecylsulphate in the presence of polyelectrolytes	13
Ischenko E., Yatsymyrskyy A., Shkoda T. Carbon monoxide interaction with palladium surface	17
Penkova L., Pavlenko V., Fritsky I. Synthesis, Crystal Structure and Magnetic Properties of a Dinuclear Nickel(II) complex with 3-[(1E)-N-hydroxyethanimidoyl]-4-methyl-1H-pyrazole-5-carboxylic acid	18
Motorina A., Nadzhafova O., Mazières R. Sorption of phosphorous derivatives of cyanine dyes onto films based on silica and cation-exchange polyelectrolytes	21
Semenaka V., Sudavcova V., Kokozay V. The thermal stability of the heterometallic complex [Zn ₂ Cr ₂ (NCS) ₄ (Dea) ₂ (HDea) ₂ ·4DMSO	23
Korolev O., Voitenko Z., Levkov I., Yegorova T., Turov O., Shishkin O., Zubatyuk R., Palamarchuk G. Synthesis and study of isoindolo[2,1-a]benzimidazoles in the cycloaddition reactions	25
Yatsimirsky V., Lisnyak V., Kinder T., Boldyrieva O. The effect of Pt and Cs ⁺ activity on the state of the surface layer and catalytic activity of Nb ₂ O ₅ in the hydrogen oxidation	29
Matviyuk T., Silenko O., Voitenko Z. Catalytically Michael reaction in heterocyclic systems	31
Turkevich V., Prihna T., Turkevich D. The thermodynamic calculation the fusion diagram of the system B–B ₂ O ₃ –BN at 5 GPa	33
Voitenko T., Nedilko S., Zelenko M., Naumova D. Influence bismuth, substitutions on the properties of compound Bi ₂ Sr ₂ CaCu ₂ O _y	35
Tsyganovich O., Legenchuk O., Trokhymchuk A. Peculiarities of bismuth (III) concentration and its determination in the phase of silica gels with grafted to the surface 3-mercaptopropyl groups	37
Gonta N., Kulichenko S. Induced low-temperature cloud point extraction for the preconcentrating of the labile substances	39
Sudavtsova V., Shevchenko M., Eremenko V. The thermodynamic properties of the alloys of the system Si-Mg	42
Lelyushok S., Ishchenko M., Kulichenko S., Doroschuk V. The influence of surfactants on the flame atomic absorption determination of heavy metals	44
Mateyko I., Sudavtsova V., Kotova N., Sharkina N. The thermodynamic properties of the alloys of the systems Si – P3M and Si – Al – P3M	47
Byeda O., Ischenko E., Gayday S. The use of mass spectrometrical investigations for determination of the surface state of heterogeneous catalysts	48
Khomenko D., Doroschuk R., Lampeka R. Syntheses and investigation of Cu (II) complex with 5-(2-pyridyl)-1,2,4-triazole- α -ylacetic acid ethyl ester	52
Gorbachevskiy A., Doroschuk V., Kuschevskaya N. Cloud point extraction of thallium at the presence of aliphatic monocarboxylic acids and amines	54

РІЗНОЛІГАНДНІ КООРДИНАЦІЙНІ СПОЛУКИ ЛАНТАНОЇДІВ НА ОСНОВІ 2, 2, 2 - ТРИХЛОР - N - (ДИПІПЕРИДИН - 1 - ІЛ - ФОСФОРІЛ) АЦЕТАМІДУ

На основі 2,2,2-трихлор-N-(дипіперидин-1-іл-фосфорил)ацетаміду (HL) синтезовано два ряди координаційних сполук загального складу $\text{LnL}_3\alpha, \alpha'\text{-Dipy}$ та LnL_3Phen ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce-Nd}, \text{Sm-Lu}, \text{Y}$; $\alpha, \alpha'\text{-Dipy}$ - α, α' -дипіридил, Phen-1.10 фенантролін). Всі одержані речовини досліджено методами ІЧ-, ^1H , ^{31}P ЯМР, електронної спектроскопії та рентгенографічно. Ліганд (HL) та сполуку TbL_3Phen досліджено методом рентгеноструктурного аналізу. Встановлено, що ліганд входить до складу координаційної сфери у депротонованій формі і координується бідентатно циклічно через атоми оксигену карбонільної та фосфорильної груп.

On the base of 2,2,2-trichloro-N-(dipiperidin-1-yl-phosphoryl)acetamide (HL) two rows of the coordination compounds $\text{LnL}_3\alpha, \alpha'\text{-Dipy}$ and LnL_3Phen ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce-Nd}, \text{Sm-Lu}, \text{Y}$) have been synthesized and characterized by means of IR, UV-VIS, ^1H , ^{31}P NMR spectroscopy. The ligand HL and the compound TbL_3Phen were investigated by X-Ray analyses. It was determined, that deprotonated ligand is coordinated in a bidentate-cyclic manner via the oxygen atoms of the carbonyl and phosphoryl groups.

Вступ. Координаційно-хімічна поведінка лігандів карбациламідфосфатного типу (КАФ-сполук, які містять у своєму складі функціональний фрагмент – $\text{C}(\text{O})\text{NHP}(\text{O})<$) залежить від умов синтезу комплексів. Знаходячись у нейтральній формі, ліганди координуються аналогічно до гексаметилфосфортриаміду (НМРА) – монодентатно через оксиген фосфорильної групи [2; 3]; в депротонованій формі – подібно β -дикетонам – бідентатно циклічно через атоми оксигену $\text{P}=\text{O}$ та $\text{C}=\text{O}$ груп [1; 12]. Легкість утворення координаційних сполук з цими лігандами як в нейтральній, так і в депротонованій формі дає змогу використовувати КАФ у якості потенційних екстрагентів, здатних проявляти високу селективність по відношенню до іонів РЗЕ. Крім того, координаційним сполукам лантаноїдів на основі КАФ притаманні фото- та електролюмінісцентні властивості, які можуть застосовуватися при розробці нових фото- та електролюмінофорних матеріалів.

Раніше повідомлялося про дослідження координаційних сполук РЗЕ з фосфортриамідними лігандами, в тому числі і на основі 2,2,2-трихлор-N-(дипіперидин-1-іл-фосфорил)ацетаміду (HL) [6]. Дана робота присвячена синтезу та вивченню спектральних та структурних характеристик двох рядів різнолігандних комплексів лантаноїдів на основі HL в депротонованій формі (L^-) та з додатковими N-донорними лігандами: α, α' -дипіридилом та фенантроліном.

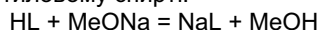
Об'єкти та методи дослідження. Синтез. Синтез 2,2,2-трихлор-N-(дипіперидин-1-іл-фосфорил)ацетаміду проводили, використовуючи дихлорангідрид N-трихлорацетиламідфосфорної кислоти, одержаний за попередньо описаною методикою [5].

До тригорлого реактора з краплинною лійкою, механічним перемішувачем та хлоркальцієвою трубкою поміщали розчин 0,32 моль піперидину $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}$ та 0,32 моль триетиламіну Et_3N в діоксані. При інтенсивному перемішуванні та охолодженні до цієї суміші по краплинам додавали розчин дихлорангідриду N-трихлорацетиламідфосфорної кислоти (0,16 моль) в діоксані (швидкість додавання регулювали таким чином, щоб температура не перевищувала 10°C). Перемішування розчину продовжували протягом 1 години. Потім залишали реакційну суміш на добу і випаровували на ротаторному випаровувачі досуха. Одержану кристалічну масу обробляли водою для очищення від гідрохлориду триетиламіну до одержання слабо-кислої реакції середовища. Твердий продукт, що залишився, перекристалізовували з ізопропанолу.

Одержаний ліганд HL являє собою безбарвну кристалічну речовину стійку на повітрі. Він добре розчинний у більшості полярних сольватуючих розчинників, в диетилвому етері, погано розчинний у гексані і практично

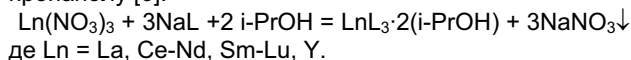
нерозчинний у воді. Кристали 2,2,2-трихлор-N-(дипіперидин-1-іл-фосфорил)ацетаміду для структурних досліджень було одержано повільною кристалізацією з ізопропілового спирту.

Натрієва сіль ліганду отримана за реакцією обміну в метиловому спирті:

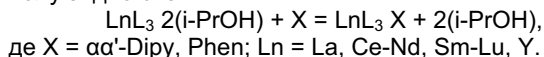


Наважку 0,001 моль ліганду розчиняли при нагріванні в 15 мл метанолу і додавали стехіометричну кількість метилату натрію. Через деякий час утворювалась кристалічна речовина білого кольору NaL, розчинна в полярних органічних розчинниках і не розчинна у гексані та воді.

Координаційні сполуки з лігандом в депротонованому стані синтезували за реакцією обміну в розчині ізопропанолу [6]:



Комплекси з фенантроліном та α, α' -дипіридилом одержували за реакцією заміщення в розчині ізопропанолу згідно схеми:



0,001 моль комплексу лантаноїду при нагріванні розчиняли в 15 мл ізопропілового спирту та приливали до розчину 0,001 моль α, α' -дипіридилу (або ж фенантроліну) в 10 мл ізопропанолу. Отриманий після зливання прозорий розчин ставили у вакуум-ексикатор над CaCl_2 , з якого через деякий час виділялись кристали. Їх відфільтровували, промивали ізопропіловим спиртом та висушували на повітрі.

Одержані координаційні сполуки являють собою кристалічні, стійкі на повітрі речовини, забарвлені у колір відповідного акваіону $\text{Ln}(\text{III})$. Вони добре розчинні в етиловому, метиловому, ізопропіловому спиртах, в ацетоні; практично нерозчинні у гексані та воді.

Аналіз і фізико-хімічні методи дослідження. Усі комплекси було проаналізовано на вміст металу методом трилонометричного титрування з індикатором ксиленоловим помаранчевим [10]. За результатами аналізу склад сполук відповідає формулам $\text{LnL}_3\alpha, \alpha'\text{-Dipy}$ та LnL_3Phen . ІЧ-спектри поглинання (таблетки з KBr) всіх синтезованих сполук записували на спектрометрі UR-20 у діапазоні $400\text{--}4000 \text{ cm}^{-1}$. Електронні спектри поглинання (ЕСП) ацетонових розчинів в області $320\text{--}800 \text{ nm}$ реєстрували при кімнатній температурі на спектрометрі КСВУ-23 "ЛОМО", адаптованому для IBM PC.

Зйомку спектрів ЯМР ^1H та ^{31}P здійснювали при кімнатній температурі на імпульсному радіоспектрометрі WR-400 ("Bruker"); як стандарт використовували ТМС (внутрішній стандарт) та H_3PO_4 (зовнішній стандарт), відповідно. В якості розчинників були використані ацетон- D_6 і D_2O .

Експериментальний матеріал для розшифровки кристалічних структур було отримано на дифрактометрі "Xcalibur-3" (MoK α випромінювання, графітовий монохроматор, CCD-детектор, ω -сканування, $2\theta_{\text{макс}} = 55^\circ$). Усі розрахунки виконано з використанням програм SHELXTL та SHELXL-97 [11].

Результати та їх обговорення. Проведено порівняльний аналіз ІЧ-спектрів вихідних сполук і одержаних комплексів. Частоти характеристичних смуг поглинання в ІЧ-спектрах синтезованих сполук наведені в таблиці (при віднесенні смуг поглинання в області 4000-1800 см^{-1} було використано літературні дані [4]).

В спектрі 2,2,2-трихлор-N-(дипіперидин-1-іл-фосфорил)ацетаміду спостерігається широка смуга поглинання в області 3030 см^{-1} , що пов'язана з валентними коливаннями N-H - груп, залучених у водневій зв'язки з атомом оксигену фосфорильної групи сусідньої молекули HL. У спектрах NaL та комплексних сполук смуга поглинання $\nu(\text{NH})$ в цій області відсутня, що вказує на входження ліганду в координаційну сферу в депротон-

ваній формі. Тип координації L^- встановлювали шляхом порівняння ІЧ-спектрів одержаних комплексних сполук зі спектром NaL. При депротонуванні ліганду кратність зв'язків C=O та P=O зменшується в ряду: нейтральний ліганд – натрієва сіль – координаційна сполука. Це відображається у зниженні частот відповідних коливань $\nu(\text{C}=\text{O})$ та $\nu(\text{P}=\text{O})$. Величина $\Delta \nu(\text{C}=\text{O})$ для комплексів у порівнянні зі спектром NaL становить 5 - 15 см^{-1} , а $\Delta \nu(\text{P}=\text{O}) = 20\text{-}50 \text{ см}^{-1}$ (див. табл.), що свідчить про бідентатну координацію ліганду через атоми оксигену карбонільної та фосфорильної груп. Депротонування ліганду також призводить і до збільшення кратності зв'язків C-N та P-N. Це проявляється у вигляді височастотного зсуву смуг відповідних валентних коливань при порівнянні ІЧ спектрів NaL та координаційних сполук. Смуги валентних коливань C-C зв'язків ароматичних кілець додаткових лігандів дипіридилу та фенатроліну в ІЧ-спектрах синтезованих сполук є мало інтенсивними і, крім того, частково перекриваються смугами валентних коливань ліганду, тому є малоінформативними.

Таблиця

Основні смуги поглинання в ІЧ спектрах, см^{-1} , величини хімічних зсувів у спектрах ЯМР ^1H та ^{31}P (м. ч.) та значення деяких довжин зв'язків у синтезованих сполуках (А)

Сполука	Частота поглинання			Хімічний зсув					
	$\nu(\text{C=O})$	$\nu(\text{P=O})$	$\rho(\text{PNC})$	^1H	^{31}P				
HL	1720	1230	523	1,53 (м, 8H, $\beta\text{-CH}_2$) 1,59 (м, 4H, $\gamma\text{-CH}_2$) 3,18 (м, 8H, $\alpha\text{-CH}_2$) 9,36 (с, 1H, NH)	9,37, м				
NaL	1630	1130	523	1,40 (м, 8H, $\beta\text{-CH}_2$) 1,54 (м, 4H, $\gamma\text{-CH}_2$) 2,93 (м, 8H, $\alpha\text{-CH}_2$)	18,32, м				
LaL ₃ α,α' -Dipy	1610	1110	535	1,51 (м, 8H, $\beta\text{-CH}_2$) 1,54 (м, 4H, $\gamma\text{-CH}_2$) 3,11 (м, 8H, $\alpha\text{-CH}_2$) 7,28 (м, 2H, 5 та 5'-CH) 7,84 (м, 2H, 4 та 4'-CH) 8,72 (м, 2H, 3 та 3'-CH) 8,84 (м, 2H, 6 та 6'-CH)	18,47, м				
LuL ₃ α,α' -Dipy	1610	1110	536	1,54 (м, 8H, $\beta\text{-CH}_2$) 1,55 (м, 4H, $\gamma\text{-CH}_2$) 3,14 (м, 8H, $\alpha\text{-CH}_2$) 7,31 (м, 2H, 5 та 5'-CH) 7,87 (м, 2H, 4 та 4'-CH) 8,91 (м, 2H, 3 та 3'-CH)	21,61, м				
LaL ₃ ·Phen	1610	1098	538	8,89 (м, 2H, 6 та 6'-CH) 1,45 (м, 24H, $\beta\text{-CH}_2$) 1,51 (м, 12H, $\gamma\text{-CH}_2$) 2,98 (м, 24H, $\alpha\text{-CH}_2$) 7,80 (дд, 2H, 3- та 8-CH) 8,01 (с, 2H, 5- та 6-CH) 8,51 (дд, 2H, 4- та 7-CH) 9,15 (с, 2H, 2- та 9-CH)	18,18, м				
LuL ₃ ·Phen	1610	1085	540	1,46 (м, 24H, $\beta\text{-CH}_2$) 1,51 (м, 12H, $\gamma\text{-CH}_2$) 3,02 (м, 24H, $\alpha\text{-CH}_2$) 7,92 (дд, 2H, 3- та 8-CH) 8,40 (с, 2H, 5- та 6-CH) 8,52 (дд, 2H, 4- та 7-CH) 9,15 (с, 2H, 2- та 9-CH)	21,93				
LnL ₃ ·2(iPrOH)			LnL ₃ ·Phen			LnL ₃ · α,α' -Dipy			
Ln	$\nu(\text{CO})$	$\nu(\text{PO})$	$\rho(\text{PNC})$	$\nu(\text{C=O})$	$\nu(\text{P=O})$	$\rho(\text{PNC})$	$\nu(\text{C=O})$	$\nu(\text{P=O})$	$\rho(\text{PNC})$
La	1720	1142	538	1610	1098	538	1610	1110	535
Ce	1735	1145	525	1610	1080	525	1608	1108	535
Pr	1737	1145	520	1610	1080	520	1608	1108	537
Nd	1730	1150	520	1610	1080	520	1610	1108	536
Sm	1735	1135	520	1605	1080	520	1610	1110	535
Eu	1733	1145	520	1610	1080	520	1612	1110	537
Gd	1735	1145	525	1610	1080	525	1610	1108	537
Tb	1740	1145	530	1610	1085	530	1610	1110	536
Dy	1740	1145	520	1610	1080	520	1612	1110	536
Ho	1735	1145	535	1611	1090	535	1610	1108	535

Er	1735	1146	530	1606	1086	530	1610	1108	536
Tm	1740	1150	546	1610	1090	546	1608	1108	537
Yb	1740	1142	548	1606	1088	548	1610	1108	535
Lu	1740	1150	540	1610	1085	540	1610	1110	536
Сполука	Довжина зв'язку [Å]								
	C(1)=O(2)		C(1)–N(1)		N(1)–P(1)		P(1)=O(1)		
HL	1,200(2)		1,348(2)		1,7019(17)		1,4738(15)		
EuL ₃ ·2(iPrOH)*	1,267		1,274		1,625		1,528		
NdL ₃ ·α,α'-Dipy*	1,259		1,281		1,629		1,495		
TbL ₃ ·Phen	1,255		1,289		1,632		1,499		

* Структури сполук описані в [6].

Нами були записані електронні спектри поглинання (ЕСП) ацетонових розчинів та електронні спектри дифузного відбиття (ЕСДВ) для кристалічних зразків комплексів неодиму. Найбільш інформативними при інтерпретації є спектри в області надчутливого переходу $^4I_{9/2} - ^4G_{5/2}$, $^2G_{7/2}$ (560-620 нм). Порівняння положення смуг та

співвідношення їх інтенсивностей у ЕСДВ та ЕСП комплексів неодиму свідчить про подібність координаційного оточення катіону неодиму як у кристалічному стані, так і в розчині. Вигляд тонкої структури надчутливих переходів є характерним для координаційного числа 8 центрального атому [7; 9].

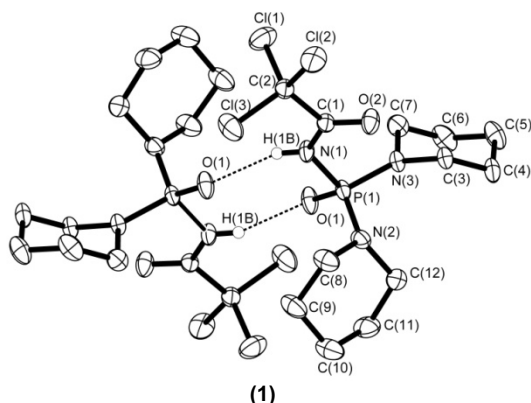
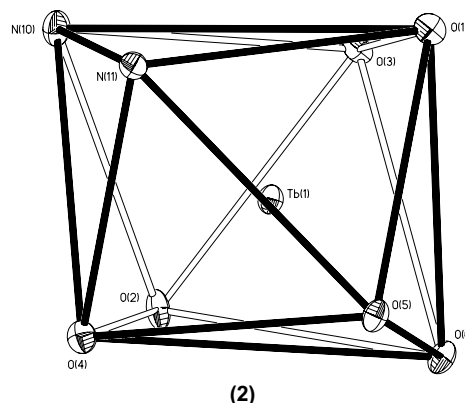


Рис. Будова молекули 2,2,2-трихлор-N-(дипіперидин-1-іл-фосфорил)ацетаміду (1) та координаційного поліедру тербію в TbL₃·Phen (2)



2,2,2-трихлор-N-(дипіперидин-1-іл-фосфорил)ацетамід та діамантні комплекси (Ln = La, Lu) на його основі були досліджені за допомогою ^1H та ^{31}P ЯМР-спектроскопії. В ПМР спектрах NaL спостерігається зсув сигналів у сильне поле в порівнянні зі спектром HL. Такий зсув можна пояснити перерозподілом електронної густини в молекулі 2,2,2-трихлор-N-(дипіперидин-1-іл-фосфорил)ацетаміду при її депротонуванні. При порівнянні ПМР спектрів комплексів LnL₃·α,α'-Dipy та LnL₃·Phen (Ln = La, Lu) зі спектрами HL та NaL спостерігається зсув сигналів CH₂-протонів у сильне поле, причому величина зсуву поступово зростає в ряду HL – NaL – комплекс. Це свідчить про те, що ковалентність зв'язування Ln-L у комплексі є більшою, ніж для NaL. Аналіз інтегральних інтенсивностей у спектрах ПМР для NaL, HL та сполук LnL₃·Phen показав, що утворюються комплекси із співвідношенням Phen : L = 1 : 3.

У спектрах ЯМР- ^{31}P NaL внаслідок депротонування сигнал ядра фосфору зсувається на 8.95 м.ч. у сильне поле відносно спектру HL. Це пояснюється виникненням супряження в хелатному вузлі OCNPO, внаслідок чого електронна густина з ядра ^{31}P перерозподіляється по циклу. У спектрах координаційних сполук LnL₃·α,α'-Dipy та LnL₃·Phen (де Ln = La, Lu) сигнал сильно зміщений, порівняно зі спектрами HL та NaL, в сильне поле, що свідчить про участь фосфорильних груп в утворенні зв'язків у комплексах. Збільшення величини хімічного зсуву для ядра ^{31}P у ряду HL – NaL – комплекс також вказує на зростання ступеня ковалентності зв'язку Ln-L у цьому ряду. В спектрах ^{31}P -ЯМР досліджуваних сполук спостерігається один сигнал, що вказує на магнітну еквівалентність всіх атомів фосфору в кожній молекулі.

Методом рентгенофазового аналізу встановлено ізоструктурність комплексів у рядах LnL₃·α,α'-Dipy та LnL₃·Phen (Ln = La, Ce-Nd, Sm-Lu, Y).

За допомогою рентгеноструктурного аналізу (РСТА) було досліджено будову 2,2,2-трихлор-N-(дипіперидин-1-іл-фосфорил)ацетаміду та координаційної сполуки TbL₃·Phen на його основі.

Для рентгеноструктурних досліджень ліганду був використаний зразок з лінійними розмірами 0,15x0,15x0,20 мм. Кристали ліганду триклінні, C₁₂ H₂₁ Cl₃ N₃ O₂ P, при 20 °C a = 9,341, b = 10,071, c = 10,726 Å, α = 78,39, β = 75,34, γ = 63,30 °, V = 867,6 Å³, M_r = 376,64, Z=2, просторова група P-1, d_{розр} = 1.442 г/см³, μ (MoKα) = 0,627 мм⁻¹, F(000) = 392. Атоми водню задані геометрично та уточнені по моделі "raider" з фіксованими тепловими параметрами. Структура уточнена по F² повноматричним мНК в анізотропному наближенні для неводневих атомів до wR₂=0,1187 по 7801 відбиттям (R₁ = 0,0416, wR₂ = 0,1086 по 3868 відбиттям з F>4σ (I), S = 1.007).

Рентгеноструктурні дослідження координаційної сполуки TbL₃·Phen проводили, використовуючи зразок з лінійними параметрами 0,40x0,20x0,20 мм. Кристали моноклінні, C₄₈ H₆₈ Cl₉ N₁₁ O₆ P₃ Tb, при 20 °C a = 11.149, b = 43.372, c = 13.963 Å, β = 107.32 °, V = 6445.6 Å³, M_r = 1466.01, Z=4, просторова група P2(1)/n, d_{розр} = 1.511 г/см³, F(000) = 2976. Атоми водню задані геометрично та уточнені по моделі "raider" з фіксованими тепловими параметрами. Структура уточнена по F² повноматричним мНК в анізотропному наближенні для неводневих атомів до wR₂ = 0.3244 по 83314 відбиттям (R₁ = 0.1003, wR₂ = 0.2716 по 18416 відбиттям з F>2σ (I), S = 1.051).

Кристали сполуки HL побудовані з центросиметричних димерів $(HL)_2$ (мал.). молекули зв'язані в димери водневими зв'язками $P=O \cdots N-H$ між фосфорильними атомами оксигену та атомами гідрогену амідних груп. Атоми фосфору знаходяться у дещо викривленому тетраедричному оточенні. Фосфорильні групи формують кут $OPN_{амід}$ $105.60(9)^\circ$ з атомом нітрогену трихлорацетамідної групи. Зменшення значення цього кута та збільшення значення кутів $OPN_{піперид}$ ($111.22(9)$ та $119.44(10)^\circ$) в порівнянні з тетраедричним може бути зумовлене формуванням водневих зв'язків.

За даними РСТА встановлено будову $TbL_3 \cdot Phen$. Фосфорильні ліганди L^- координуються бідентатно циклічно через атоми оксигену карбонільної та фосфорильної груп з утворенням плоских шестичленних металоциклів. Координаційне число центрального атому тербію дорівнює восьми. Довжини зв'язків $Ln-O_{(фосфорил)}$ ($2.409(4)$ – $2.424(4)$ Å) в молекулі комплексу більші, ніж зв'язки $Ln-O_{(карбоніл)}$ ($2.270(4)$ – $2.316(4)$ Å), що обумовлено значною спорідненістю атому оксигену фосфорильної групи до іонів лантаноїдів. Депротонування ліганду призводить до подовження зв'язків PO та CO та до незначного зменшення довжини зв'язків NP і CN у комплексних сполуках (див. табл.). Карбонільні атоми вуглецю знаходяться в sp^2 -гібридному стані.

На основі аналізу двограних кутів [8] координаційний поліедр іона тербію в $TbL_3 \cdot Phen$ можна інтерпретувати як проміжний між додекаедром та квадратною антипризмою. Аналіз додаткових параметрів ϕ та ω [8] дозволяє стверджувати, що даний поліедр є сильно викривленим додекаедром, який існує у вигляді $m+m+m$ ізомеру. Вершини його формують 6 атомів оксигену від фосфорильної та карбонільної груп лігандів, а також 2 атоми нітрогену фенантроліну. За своєю геометрією він подібний до координаційного поліедру неодиму в $NdL_3 \cdot \alpha, \alpha'-Dipy$ [6] на відміну від такого (викривлена двояшпков тригональна призма) для європію в $EuL_3 \cdot 2(iPrOH)$. Порівняння довжин зв'язків (табл.) та величин кутів у цих сполуках також вказує на схожість їх будови.

Висновки. Виділено в кристалічному стані і досліджено спектральні та структурні характеристики різно-

лігандних координаційних сполук лантаноїдів на основі 2,2,2-трихлор-N-(дипіперидин-1-іл-фосфорил)ацетаміду (HL). Через координаційну не насиченість трис-комплексів LnL_3 виділити їх у кристалічному стані не вдалося. Тому два ряди координаційних сполук з додатковими N-донорними лігандами – дипіридилом та фенантроліном було синтезовано виходячи з комплексів $LnL_3 \cdot 2(iPrOH)$. Розшифровано структури HL і $TbL_3 \cdot Phen$ та доведено ізоструктурність комплексів такого складу для $Ln = La, Ce-Nd, Sm-Lu, Y$.

Робота виконана за підтримки Державного фонду фундаментальних досліджень МОН України (проект Ф 25/560-2007).

1. Амирханов, В.М., Овчинников, В.А., Туров, А.В., Скопенко, В.В. Синтез и исследование координационных соединений нитратов редкоземельных элементов с N,N'-тетраэтил-N''-трихлорацетилфосфортриамидом // Координационная химия. – 1997. – Т. 23, №2. – С. 139-142.
2. Амирханов, В.М., Овчинников, В.А., Рехта, А.Н. и др. Синтез и исследование разнолигандных комплексов редкоземельных элементов, содержащих N,N' - тетраэтил- N'' - (трихлорацетил) фосфортриамид и гексаметилфосфортриамид // Коорд. хим. -1998. – Т. 24, №5. – С. 368-372.
3. Амирханов, В.М., Овчинников, В.А., Капшук, А.А. и др. Синтез и исследование координационных соединений хлоридов РЗЭ с бис-(диэтиламино)-трихлорацетиламидофосфорной кислотой // Журн. неорг. химии. – 1995. – Т. 40, №11. – С. 1869-1873.
4. Гордон, А., Форд, Р. Спутник химика. – М., 1976.
5. Кирсанов, А.В. Фосфазосоединения. – К., 1965.
6. Ліцис, О., Овчинников, В., Амирханов, В., Слива, Т. Синтез і дослідження координаційних сполук лантаноїдів з N,N'-дипіперидин- N''-трихлорацетилфосфортриамідом // Вісн. Київ. ун-ту ім. Т. Шевченка. – 2006. – Т. 43. – С. 44.
7. Мищенко, В.Т., Александрова, Н.Н., Полуэктов, Н.С. Спектрометрическое исследование смешаннолигандных комплексов некоторых редкоземельных элементов с этилендиаминтетрауксусной и щавелевой кислотами // Коорд. химия. – 1977. – Т. 3. – С. 707.
8. Порай-Кошиц, М.А., Асланов, Л.А. Некоторые аспекты стереохимии восьмикоординационных комплексов // Журн. Структурной химии. -1972, Т. 13, №2. – С. 266.
9. Романенко, Е.Д., Костромина, Н.А., Терновая, Т.В. Определение состава и устойчивости солятов неодима в водно-метанольных растворах // Журн. Неорг. химии. – 1967. – Т. 12. – С. 701-706.
10. Шварценбах, Г., Флашка, Г. Комплексометрическое титрование. Пер. с нем. Ю. И. Вайнштейн м. "Химия", 1970.
11. Sheldrick, G.M. SHELXL-97, a system of computer programs for X-ray structure determination. University of Göttingen - Göttingen, (Germany), 1997.
12. Trush, E.A., Amirkhanov, V.M., Ovchinnikov, V.A., Swiatek-Kozłowska, J., Lanikina, K. A., Domasevitch, K. V. Metal carbamidophosphates: ability of coordination patterns to di- and polymerization // Polyhedron. – 2003. – Vol. 22. – P. 1221-1229.

Надійшла до редколегії 23.02.08

УДК 546.05+546.18+546.22

Ю. Шатрава, асп., В. Овчинников, канд. хім. наук,
Т. Слива, канд. хім. наук, В. Амирханов, д-р хім. наук

ФОСФОРИЛВМІСНІ ЛІГАНДИ СУЛЬФАМІДНОГО ТИПУ. СИНТЕЗ І ВЛАСТИВОСТІ N-[БІС(ДИЕТИЛАМІНО)ФОСФОРИЛ]БЕНЗОЛСУЛЬФОНАМІДУ І N-(ДИМОРФОЛІН-4-ІЛФОСФОРИЛ)БЕНЗОЛСУЛЬФОНАМІДУ ТА ДЕЯКИХ СОЛЕЙ НА ЇХ ОСНОВІ

Синтезовано нові ліганди бензолсульфонамідного типу: $HL^1 = C_6H_5S(O)_2N(H)P(O)(N(C_2H_5)_2)_2$ і $HL^2 = C_6H_5S(O)_2N(H)P(O)(N(CH_2CH_2)_2O)_2$ та натрієві (NaL) і срібні (AgL) солі на їх основі. Сполуки досліджено методами ІЧ-, ЯМР (1H , ^{31}P) - спектроскопії.

The new benzenesulfonamide type ligands: $HL^1 = N$ -[bis(diethylamino)phosphoryl]benzenesulfonamide and $HL^2 = N$ -(dimorpholin-4-ylphosphoryl)benzenesulfonamide and their sodium (NaL) and silver (AgL) salts have been synthesized. All compounds were investigated by means IR-, NMR (1H , ^{31}P) - spectroscopy.

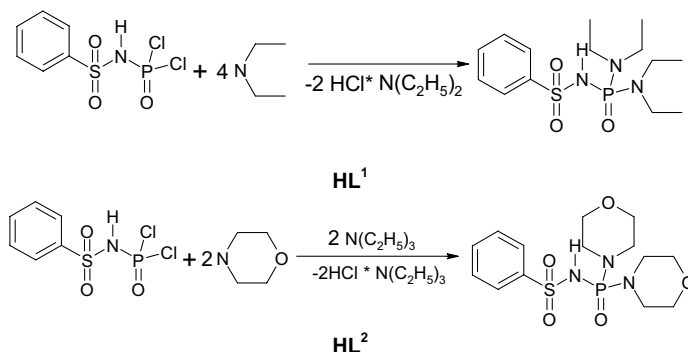
Вступ. Діаміди алкіл та арилсульфонамідофосфорних кислот - сполук, що включають фрагмент $RS(O)_2NHP(O)(NR_2)_2$ - почали вивчати починаючи з 60-тих років минулого століття. О.В. Кірсановим та його співробітниками були синтезовані деякі представники арилсульфонамідофосфорних кислот та їх калієві і амонійні солі [1; 2; 4]. Наявність у складі згаданих сполук рухливого протону NH-групи, що може брати участь в кислотно-основній рівновазі, передбачає можливість отримання комплексів з цими лігандами як в нейтральній, так і в депротонованій формі. Крім того, дані сполу-

ки можна розглядати як SNP- гетерозаміщені β-дикетони, присутність кількох центрів координації в складі яких дає можливість отримання бі- та поліадерних координаційних сполук.

В процесі пошуку нових ефективних лігандних систем нами було синтезовано два нових представники діамідів арилсульфонамідофосфорних кислот: N-[біс(диетиламіно)фосфорил]бензолсульфонамід - HL^1 , N-(диморфолін-4-ілфосфорил)бензолсульфонамід - HL^2 та їх натрієві і срібні солі.

Об'єкти та методи дослідження. Синтез вихідного дихлорангідриду фенілсульфонамідофосфорної кисло-

ти описано в [3]. Сполуки, досліджені в даній роботі, синтезували за схемою:



Синтез HL¹. До трьохгорлого реактора об'ємом 500 мл з крапельною лійкою, термометром та хлоркальцієвою трубкою поміщали розчин 53.4 мл (1.035 моль) диетиламіну в 100 мл діоксану. До цього розчину при інтенсивному перемішуванні і охолодженні (температура приблизно 10 °С) по краплинах додавали розчин 63.5 г (0.23 моль) дихлорангідриду фенілсульфонамідофосфорної кислоти в 100 мл діоксану, регулюючи швидкість додавання таким чином, щоб температура в реакційній суміші не перевищувала 10 °С. Після додавання всього розчину, перемішування продовжували протягом 1 год і залишали суміш на 3 год. Потім розчинник відокремлювали на роторному випаровувачі та одержаний осад висушували у вакуумі. Сухий залишок розчиняли у воді, додавали концентровану соляну кислоту до кислої реакції (за універсальним лакмусовим папером). Отриманий твердий залишок перекристалізовували з етилового спирту. Вихід становив 90 г (80 %), T_{топл.} = 120 °С. Одержана сполука розчинна в спиртах.

Синтез HL². До трьохгорлого реактора об'ємом 500 мл з крапельною лійкою, термометром та хлоркальцієвою трубкою поміщали розчин 42.4 мл (0.4 моль) морфоліну та 66.4 мл (0.4 моль) триетиламіну в 100 мл бензолу. До отриманого розчину при інтенсивному перемішуванні і охолодженні (температура приблизно 10 °С) по краплинах додавали розчин 60.0 г (0.2 моль) дихлорангідриду фенілсульфонамідофосфорної кислоти в 100 мл діоксану, регулюючи швидкість додавання таким чином, щоб температура в реакційній суміші не перевищувала 10 °С. Після додавання всього розчину, перемішування продовжували протягом 1 год та залишали суміш на 3 год. Потім розчинник відокремлювали на роторному випаровувачі та одержаний осад висушували у вакуумі. Сухий залишок розчиняли у воді, додавали концентровану соляну кислоту до кислої реакції (за універсальним лакмусовим папером). З розчину викристалізовувалася речовина, яку промивали невеликою кількістю води. Вихід становив 75 г (75 %). T_{топл.} = 180 °С. Сполука розчинна в спиртах, ацетоні, воді.

Сполуки HL¹ та HL² було використано для одержання натрієвих та срібних солей (за реакціями {I} і {II}, відповідно):



0.2 г (0.001 моль) натрію розчиняли в 10 мл метанолу та до цього розчину додавали 3.0 г (0.001 моль) HL в 20 мл ізопропанолу. Розчин NaL¹ упарювали у вакуумі досуха. З розчину NaL² через 2 хв кристалізувався осад, який відфільтровували та ідентифікували як індивідуальну речовину за спектральними даними. T_{топл.} для NaL¹ = 195 °С, для NaL² - T_{топл.} > 250 °С з подальшим розкладом. Сполуки розчинні в спиртах (NaL² - тільки в метанолі), ацетоні, воді.



До 0.2 г (0.5 ммоль) натрієвої солі ліганду в 15 мл ізопропанолу додавали розчин 0.1 г (0.5 ммоль) нітрату срібла в 10 мл ацетонітрилу, відфільтровували нітрат натрію. Отримані розчини ставили в вакуум-ексикатор над безводним CaCl₂. У випадку AgL¹ через тиждень з розчину виділилися кристали. Їх відфільтровували, промивали ацетонітрилом та висушували на повітрі, вихід – 80-90 %. У випадку AgL² спостерігали утворення дрібнокристалічного осаду.

ІЧ-спектри синтезованих сполук в області 400-4000 см⁻¹ записували на приладі "Specord" UR - 20 (зразки HL¹ і HL², їх натрієві солі у вигляді таблеток в KBr, зразки срібних солей - у вигляді суспензії в нуйолі).

Зйомку спектрів ЯМР ¹H (TMS внутрішній стандарт; робоча частота 400 МГц) та ³¹P (H₃PO₄ зовнішній стандарт; робоча частота 162,1 МГц) здійснювали на імпульсному спектрометрі "Mercury 400" фірми Varian при кімнатній температурі для розчинів лігандів, їх натрієвих солей в ДМСО-*d*₆. Для розчинів срібних солей – в CD₃CN.

Результати та їх обговорення. При віднесенні смуг поглинання в ІЧ-спектрах лігандів та їх натрієвих і срібних солей були використані літературні дані [5] та проведений порівняльний аналіз спектрів. В таблиці представлені положення основних смуг поглинання в ІЧ-спектрах синтезованих сполук.

В ІЧ-спектрах лігандів в депротонованій формі фіксується зсув смуги поглинання ν(S=O) на Δ_{νS=O} 60-120 см⁻¹ (по відношенню до такої смуги в спектрі "вільного" ліганду). Для Р=О групи смуги поглинання при депротонуванні зміщуються у більш низькочастотну область спектра на Δ_{νР=О} 20-55 см⁻¹. Це пов'язано з виникненням π-спряження на хелатному фрагменті S(O)N(H)P(O).

В ІЧ-спектрах вільних лігандів HL¹ та HL² спостерігаються широкі смуги поглинання в області 2980 см⁻¹ та 2930 см⁻¹, відповідно, які віднесені до валентних коливань ν(N-H). В ІЧ-спектрах натрієвих та срібних солей в області 2700-4000 см⁻¹ не спостерігається смуг поглинання ν(OH) та ν(NH). Цей факт свідчить про депротонований стан лігандів та відсутність у складі солей молекул розчинника та води.

Значення хімічних зсувів в ЯМР ¹H та ³¹P спектрах лігандів і їх солей також представлені в таблиці. При порівнянні ПМР спектрів натрієвих солей з відповідними спектрами лігандів HL¹ та HL² спостерігається зсув сигналів метильних і метиленових протонів в більш сильне поле (Δδ = 0.14 м.ч. та Δδ = 0.11 м.ч., відповідно). Цей факт можна пояснити збільшенням порядку зв'язку Р-N з кінцевими замісниками та збільшенням електронної густини на атомах водню метиленових груп, зв'язаних з кінцевим атомом азоту. В спектрах срібних солей AgL¹ та AgL² аналогічний зсув

ще більший ($\Delta\delta = 0.38$ м.ч. та $\Delta\delta = 0.28$ м.ч., відповідно), що можна пояснити більш ковалентним характе-

ром зв'язку метал-ліганд в срібних солях у порівнянні з натрієвими солями.

Таблиця

Положення деяких характеристичних смуг поглинання в ІЧ спектрах та значення хімічних зсувів в ЯМР ^1H та ^{31}P спектрах лігандів і їх солей

Сполука	Частота коливання (см^{-1})				Хімічний зсув (δ , м.ч.)	
	$\nu(\text{N-H})$	$\nu(\text{S=O})$	$\delta(\text{S=O})$	$\nu(\text{P=O})$	^1H	^{31}P
HL^1	2980	1330	1100	1185	CH_2 : (8H) 2.92 CH_3 : (12H) 1.02 ($J_{\text{P-H}} = 7.2$ Гц) C_6H_5 : (H_β) 7.95 ($J_{\text{H-H}} = 8$ Гц) ($\text{H}_{\alpha,\gamma}$) 7.55	м 6.66 ($^3J_{\text{P-H}} = 6.5$ Гц)
NaL^1	-	1210 ($\Delta = 120$)	1040 1075	1130 ($\Delta = 55$)	CH_2 : (8H) 2.86 CH_3 : (12H) 0.88 ($J_{\text{P-H}} = 6.8$ Гц) C_6H_5 : (H_β) 7.77 ($\text{H}_{\alpha,\gamma}$) 7.33	м 10.16 ($^3J_{\text{P-H}} = 11,3$ Гц)
AgL^1	-	1270 ($\Delta = 60$)	1090 1060	1150 ($\Delta = 35$)	CH_2 : (8H) 2.65 CH_3 : (12H) 0.64 ($J_{\text{P-H}} = 8.0$ Гц) C_6H_5 : (H_β) 7.56 ($\text{H}_{\alpha,\gamma}$) 7.05	м 14.94
HL^2	2930	1330	1140 1120	1200	CH_2 : (8H) 2.99 CH_2 : (8H) 3.48 C_6H_5 : (H_β) 7.94 ($J_{\text{H-H}} = 7.2$ Гц) ($\text{H}_{\alpha,\gamma}$) 7.57	п 6.65 ($^3J_{\text{P-H}} = 6.5$ Гц)
NaL^2	-	1230 ($\Delta = 100$)	1120 1140	1170 ($\Delta = 30$)	CH_2 : (8H) 2.84 CH_2 : (8H) 3.37 C_6H_5 : (H_β) 7.8 ($\text{H}_{\alpha,\gamma}$) 7.37	ушир. сигнал 7.25
AgL^2	-	1260 ($\Delta = 70$)	1110	1180 ($\Delta = 20$)	CH_2 : (8H) 2.60 CH_2 : (8H) 3.10 C_6H_5 : (H_β) 7.55 ($\text{H}_{\alpha,\gamma}$) 7.08	м 10.19

Зсув сигналів фосфору в спектрах ^{31}P натрієвих солей NaL^1 та NaL^2 в порівнянні з спектрами нейтральних лігандів у більш слабке поле ($\Delta\delta = 3.5$ м.ч. та $\Delta\delta = 0.6$ м.ч., відповідно) може обумовлюватися перерозподілом електронної густини в хелатному вузлі при депротонуванні та її зменшенням на атомах фосфору. В спектрах срібних солей AgL^1 та AgL^2 зсув сигналів фосфору в слабке поле ще більший ($\Delta\delta = 8.28$ м.ч. та $\Delta\delta = 3.54$ м.ч., відповідно). Даний факт свідчить про більший ковалентний зв'язок в Ag-L ніж в Na-L .

Висновки. Синтезовано два нових представники сполук бензолсульфонамідного типу *N*-[біс(диетил-аміно)фосфорил]-бензолсульфонамід та *N*-(диморфолін-4-ілфосфорил)бензолсульфонамід, їх натрієві та срібні солі. Останні можуть бути використані для синтезу нових координаційних сполук, а присутність кількох

координаційних центрів в потенційних лігандах дозволяє очікувати утворення бі- та поліядерних комплексів.

Робота виконана за підтримки Державного фонду фундаментальних досліджень (ДФФД) МОН України (проект F25/560-2007).

1. Кирсанов, А.В., Егорова, Н.П. Анилиды алкилсульфонамидофосфорных кислот // Журн. общей хім. – 1959. – №29. – С. 1587-1589. 2. Кирсанов, А.В., Фещенко, Н.Г. Производные N-фосфорных кислот нитробензолсульфамидов // Журн. общей хім. – 1959. – №29. – С. 4085-4088. 3. Кирсанов, А.В., Шевченко, В.И. Диалкильные эфиры арилсульфонамидофосфорных кислот // Журн. общ. хім. – 1954. – №24. – С. 882-887. 4. Оямада, К., Моримура, С. Синтез азиридиновых соединений. Синтез производных арилсульфониламинов // Реф. журн. хім. – 1962. – №11Ж – С. 195. 5. Boudjabi, S., Dewynter, G., Montero J-L. Synthesis of N-phosphorylsulfates (as pyrophosphate and carbamylphosphate analogues) through an imide-amidate rearrangement // Synlett. – 2000. – №5. – P. 716-718.

Надійшла до редколегії 12.02.08

УДК 614.7, 628.5

І. Лабунська, ст. наук. співроб., М. Слободяник, д-р. хім. наук, проф., К. Брігден, канд. хім. наук

ВИЗНАЧЕННЯ РЕЧОВИН, ЩО ПОТРАПЛЯЮТЬ ДО НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА У МІСЦЯХ ПЕРЕРОБКИ ВІДХОДІВ ЕЛЕКТРОНІКИ. ЧАСТИНА 2. ОРГАНІЧНІ СПОЛУКИ

Методом газової хроматографії-мас-спектрометрії (GC/MS) проведено ідентифікацію органічних сполук, вилучених із зразків навколишнього середовища, що зазнали впливу підприємств з переробки відходів електроніки, розташованих у Китаї та Індії. Основними групами органічних сполук антропогенного характеру, знайдених у зразках пилу, ґрунтів та донних осідань, були представники класу галогеновмісних сполук, такі як поліхлоровані біфеніли, поліхлоровані бензоли, полібромовані діфеніл ефіри та хлоровмісні пестициди. Деякі зразки також містили бромовмісні бензоли, поліхлоровані нафталіни, поліциклічні сілоксани, фталати та фосфорорганічні сполуки.

The GC/MS identification of organic compounds was performed on the environmental samples which have been affected by the processing of electronic wastes in China and India. The main groups of anthropogenic organic compounds, which were found in the samples of dust, soil and sediments, were represented by the classes of halogenated compounds including polychlorinated biphenyls, polychlorinated benzenes, polybrominated diphenyl ethers and chlorinated pesticides. Some samples also contained brominated benzenes, polychlorinated naphthalenes, polycyclic siloxanes, phthalate esters and organophosphorus compounds.

Вступ. Багато речовин, що входять до складу електронних виробів, є токсичними, тому переробка та за-

хоронення відходів електроніки (що представляють собою електронні вироби, які застаріли та вийшли з

користувіння) викликають все більше занепокоєння. Токсичні речовини можуть вивільнятися з відходів електроніки під час їх утилізації та захоронення і потрапляти до навколишнього середовища, що може загрожувати здоров'ю людей як прямим, так і побічним чином. Присутність таких відомих стійких органічних забруднювачів, як полібромовані дифеніл ефіри (БДЕ), інгібітори горіння, що і зараз широко використовуються в електронній промисловості, поліхлоровані біфеніли (ПХБ), що використовувались як охолоджувачі у трансформаторах та конденсаторах або як інгібітори горіння в поліхлорвінілових пластмасах, та багато інших сполук є очікувані у відходах електроніки. ПХБ – речовини, що швидко розповсюджуються в навколишньому середовищі, вони здатні накопичуватись у тканинах живих організмів, досягаючи концентрацій, у декілька тисяч разів більших, ніж у навколишньому середовищі [3;15]. ПХБ проявляють широкий спектр токсичних ефектів, що включають порушення імунної, нервової та репродуктивної систем, пошкодження печінки, а також ПХБ можуть сприяти виникненню онкологічних захворювань [19;20]. Деякі з представників БДЕ, особливо пентабромовані ізомери, також здатні накопичуватись в живих організмах [22;23]. Вони можуть впливати на нормальний розвиток мозку та на роботу гормональної та імунної систем у тваринах [7;17]. З метою визначення кола забруднювачів, що потрапляють до об'єктів навколишнього середовища, було проведено відбір зразків поблизу міста Гуію у провінції гуангдонг на півдні Китаю та в передмісті Нью Делі в Індії. Ці зразки включали промислові відходи, пил всередині приміщень, ґрунти, річкові донні осідання, та ґрунтові води у типових місцях демонтажу, переробки та послідовного захоронення відходів електроніки в обох країнах. Детальний опис зразків та місць їх відбору, а також результати аналізу зразків на вміст металів представлено в попередній публікації [1]. У даній публікації представлені результати аналізу та ідентифікації органічних забруднювачів у зразках пилу, ґрунтів та донних осідань, проведених у Дослідницьких Лабораторіях ґрінпіс, розташованих в Університеті м.Екстер, Велика Британія.

Реагенти та апаратура. Всі хімічні реагенти були кваліфікації Aristar, BDH, Велика Британія (найвищої чистоти, придатні для аналізу слідів кількостей речовин). Весь хімічний посуд спочатку мили у розчині детергенту Decon 90, потім промивали водопровідною та деіонізованою водою, замочували у розчині 10 % нітратної кислоти на 10-12 годин, знову промивали деіонізованою водою, висушували при температурі 105 °С, потім промивали трьома порціями пентану та висушували при кімнатній температурі. Аналіз зразків після відповідної підготовки (дивись нижче) проводився методом газової хроматографії-мас-спектрометрії (GC/MS), застосовуючи газовий хроматограф Agilent Series 6890 з програмним забезпеченням Agilent Enhanced Chem-Station Data System та мас-спектрометр Agilent 5973N Inert, який працював у режимі електронної йонізації у діапазоні m/z 150-800. Всі зразки аналізували як методом Total Ion Chromatogram (TIC) для отримання повних хромато-мас-спектрів сполук, так і методом Selective Ion Monitoring (SIM), який застосовували для додаткового підтвердження ідентифікації основних органічних забруднювачів, хромато-мас-спектри та час елювання яких були отримані на вище зазначеній апаратурі за тих же умов, що і для зразків. Параметри GC/MS аналізу були наступними: капілярна колонка Agilent HP-5MS довжиною 30м, 0.25 мм діаметр, 0.25 мкм товщина фази; газ носій – гелій, швидкість потоку 1 мл/хв. Температурна програма печі газового хроматографа: 35 °С (2 хв.) – 20 °С/хв до

260 °С – 6 °С до 320 °С (10 хв); температура інжектора – 280 °С. Ідентифікацію органічних сполук проводили шляхом комп'ютерного порівняння хромато-мас-спектрів, отриманих у TIC режимі, з базою спектральних даних Agilent Wiley7N Library та Agilent Pesticides Library, які містять понад 390 тисяч хромато-мас-спектрів, в поєднанні з експертною інтерпретацією. Стандартні сполуки для аналізу у SIM режимі включали: хлоробензоли (від моно- до гексахлоро-), хлорофеноли (від моно- до пентахлоро-), хлоровмісні пестициди (ДДТ та його метаболіти; діхлорофос; альфа-, бета-, гама- та дельта-гексахлороциклогексани; атразін; гентахлор; алдрін; діелдрін; метоксихлор; ендосульфат; хлордан), поліхлоровані біфеніли (від три- до октахлоро-) та полібромовані дифеніл ефіри (від тетра- до гексахлоро-). Ідентифікація гента- та октабромодифеніл ефірів проводилась шляхом порівняння спектральних характеристик та схеми фрагментації з літературними даними [25]. Хлоробензоли, хлорофеноли та хлоровмісні пестициди були виробництва Sigma Aldrich Co. Ltd. та Supelco, Велика Британія, поліхлоровані біфеніли та полібромовані дифеніл ефіри – Wellxton Laboratories, USA.

Методика підготовки зразків. Кожний зразок було гомогенізовано у ступці (без попереднього висушування), потім приблизно 30 грамів зразку було перенесено у 100 мл реагентну пробірку та визначена його точна маса. Перед екстракцією до зразка додавали перший внутрішній стандарт - дейтерований нафталін - у концентрації 4.7 мг/кг для перевірки якості екстракції, яка коливалась у межах 60-95 % в залежності від типу зразка. Пробірку закривали, ретельно струшували протягом 1 хвилини та залишали для встановлення рівноваги на 1 годину. Потім у пробірку добавляли 15 мл пентану та 5 мл ацетону у разі, якщо зразок був вологим, або 20 мл пентану для сухого зразка. Після цього пробірку поміщали для екстракції на 2 години в ультразвукову ванночку при температурі 67 °С. По закінченні екстракції та охолодження пробірок до кімнатної температури, отримані екстракти були профільтовані через попередньо промиті пентаном гідрофобні фільтри для розділення водної та органічної фаз та зібрані у 30 мл реагентні пробірки. Після цього зразки були підкислені до pH 2 розчином 10 % азотної кислоти, друга порція суміші пентану/ацетону або тільки пентану була додана до зразку, і екстракцію проводили повторно. Обидва отримані екстракти були об'єднані та концентровані до об'єму приблизно 3 мл під дією потоку аналітично чистого азоту, який був направлений у пробірки через скляні трубочки (не торкаючись поверхні екстракту). До концентрованого екстракту додавали 3 мл ізопропанолу та 3 мл свіжо-приготовленого реагенту ТБА (суміш 3 % тетрабутиламонію гідросульфату та 20 % безводного сульфату натрію у деіонізованій реагентній воді) та активно струшували протягом 1 хвилини. Потім додавали 20 мл деіонізованої води та залишали суміш для розділення водної та органічної фаз. Органічна фаза була перенесена на попередньо промиту пентаном колонку з боросилікатного скла, наповнену сорбентом Florisil. Колонку з екстрактом промивали сумішшю пентан:толуол 95:5, очищений екстракт був концентрований до об'єму приблизно 1.5 мл. Другий внутрішній стандарт, 1-бромонафталін, додавали до очищеного екстракту у концентрації 10 мг/л, та доводили об'єм екстракту до 2 мл пентаном. Аналіз кожного зразка включав перевірку сигналу 1-бромонафталіну, інтенсивність якого була в межах $\pm 10 \%$ для кожної серії аналізів.

Результати та їх обговорення. Спектр органічних сполук, що були ідентифіковані у зразках пилу, ґрунтів та донних осідань, відобразив історичне або сучасне забруднення навколишнього середовища речовинами, що

використовуються у виробництві електричних або електронних товарів. З найбільшою частотою зустрічались речовини, що відносяться до класу інгібіторів горіння, включаючи БДЕ, ПХБ та, в деяких випадках, ефіри фосфорної кислоти. БДЕ широко використовуються як інгібіруючі горіння добавки до пластмас та пінопластиків, включаючи пластикові корпуси електронного обладнання [18]. Існують три типові комерційні суміші БДЕ: "пента-БДЕ" (тобто, суміш, збагачена пентабромованими ізомерами), "окта-БДЕ" (в основному представлена октабромованими ізомерами) та "дека-БДЕ" (майже виключно декабромодифеніл ефір). майже всі зразки, в яких були знайдені БДЕ в цьому дослідженні, містили тетра- та пента-БДЕ ізомери у відносно більшій кількості, ніж ізомери з більш високим числом бромовання. На Рис.1 представлена хроматограма ізомерів БДЕ, одержана при SIM аналізі зразку донних осідань Д11, що був відібраний з каналу біля цеха подрібнення відходів електроніки поблизу м.гуію у Китаї. Перші шість піків на хроматограмі (час елювання 14.9 – 16 хвилин) представлені тетрабромодифеніл ефірами, з яких пік БДЕ-47 був найбільш інтенсивним. Наступні вісім піків (час елювання 16.2 – 18.2 хвилин) мали тип фрагментації, типовий для пентабромодифеніл ефірів. Пік БДЕ-99 мав найбільшу інтенсивність поміж пентабромованих ізомерів.

Інший клас бромовмісних сполук, ізомери ді- та трибромобензолів, були знайдені в одному з зразків донних осідань Д14, відібраний з каналу відходів поблизу цеха подрібнення відходів електроніки. Відомо [6], що бромобензоли можуть утворюватись під час термічної переробки відходів електроніки, що містять бромовані інгібітори горіння.

Різноманітні ізомери ПХБ були також ідентифіковані у багатьох зразках пилу, ґрунтів та донних осідань, хоча виробництво ПХБ було заборонено у 1977 році, коли докази про біоаккумуляцію цих речовин та їх небезпечні властивості стали безперечними [3]. Підраховано, що принаймі третина всієї кількості ПХБ, що була вироблена за всі роки, зараз знаходиться в об'єктах навколишнього середовища [24]. Решта залишається в старому обладнанні та на звалищах відходів, з яких вони продовжують потрапляти до навколишнього середовища (наприклад, коли застаріле обладнання розбирають, переробляють або просто викидають). На Рис.2 представлена хроматограма ізомерів ПХБ, одержана при SIM аналізі зразку ґрунту г09, що був відібраний поблизу цеху ручного демонтажу принтерів, розміщений у селищі Нанянг у Китаї. 54 ізомери ПХБ були ідентифіковані в цьому зразку (від моно- до гептахлорованих ізомерів), з яких найбільш інтенсивними були ПХБ-28, ПХБ-52, ПХБ-101, ПХБ-105, ПХБ-138 та ПХБ-153.

Хлоровмісні бензоли були знайдені у великій кількості зразків пилу, ґрунтів та донних осідань, особливо в зразках ґрунтів з Китаю. Ці сполуки, особливо ді-, три- та гексахлоровані форми, мають різноманітний спектр застосування, включаючи їх використання як розчинників (наприклад, в комерційних ПХБ), а також як проміжні реагенти для синтезу інших сполук, таких як антиоксиданти, пестициди, фарби, пігменти та багато інших [4]. гексахлоробензол, одина з найтоксичніших сполук поміж хлоровмісних бензолів, мав найвищу частоту знаходження серед сполук, визначених у зразках ґрунтів з Китаю, 78 % яких містили цю сполуку.

Таблиця

Інші групи органічних сполук антропогенної природи та частота їх знаходження у зразках навколишнього середовища у місцях переробки відходів електроніки в Індії та Китаю. Р (рідко <25 % зразків), Ч (часто 25-75 % зразків), Д (дуже часто >75 % зразків), н/з - не знайдено.

Країна	Індія		Китай	
Тип зразку	Пил	ґрунт	ґрунт	Донні осідання
Фосфорорганічні сполуки				
tris-(метилфеніл)фосфат	н/з	н/з	н/з	Р
монофеніл дітоліл фосфат	н/з	н/з	н/з	Р
монотоліл діфеніл фосфат	н/з	н/з	н/з	Р
Трифеніл фосфат	н/з	н/з	н/з	Р
Фталати				
Ді-ізо-бутил фталат	н/з	н/з	Р	Р
Дібутил фталат	н/з	Р	Р	Р
bis(2-етилгексил) фталат	н/з	Р	Р	Ч
Бутилбензіл фталат	н/з	н/з	н/з	Р
Діетил фталат	н/з	н/з	н/з	Р
Ді-ізо-ноніл фталати	н/з	н/з	н/з	Р
Фенольні сполуки				
2,5-Диметилфенол	н/з	н/з	н/з	Р
2-(1-метилетил)фенол	н/з	н/з	н/з	Р
4-метилфенол	н/з	н/з	н/з	Р
Нонілфенол	н/з	н/з	н/з	Р
2,6-bis(1,1-диметилетил)-4-метилфенол	н/з	н/з	н/з	Р
Поліциклічні сілоксани				
Декаметилциклопентасілоксан	Ч	Ч	н/з	н/з
Октаметилциклотетрасілоксан	Ч	Ч	н/з	н/з

Поліхлоровані нафталіни (ПХН) були знайдені в одному зразку пилу з Індії та в декількох зразках ґрунтів та донних осідань з Китаю. Ці сполуки були попередниками ПХБ і використовувались як діелектрики в конденсаторах, як присадки у гальванічних процесах, як ізолюючий матеріал в електричних кабелях [8;9;26]. Незважаючи на те, що ПХН були включені з використання в 1960-70 роках, вони все ще залишаються у виробках з великим терміном використання як домашнього, так і промислового та лабораторного обладнання.

Хлоровмісні пестициди також були присутні у деяких зразках. мірекс був знайдений у 44 % зразків ґрунтів та в 43 % зразків донних осідань з Китаю, в той час як ДДТ з його метаболітами найчастіше були присутні у зразках ґрунтів з Індії. Незважаючи на те, що мірекс більш відомий як пестицид, він також широко використовувався як інгібітор горіння (під торговою назвою "Дехлоран") в пластиках, гумі, фарбах, папері та електротоварах [2]. Великомасштабне виробництво мірексу продовжувалось до 1976 року, хоча його використання

як інгібітора горіння припинилось у 1972 році. Об'єми присутності мірексу в застарілому електричному і електронному устаткуванні у всьому світі не відомі. Присутність ДДТ та його метаболітів у зразках з Індії скоріше за все обумовлена його повсюдним використанням у боротьбі з переносниками інфекцій в цій країні.

Ще один представник речовин, що використовуються як інгібітори горіння, трифеніл фосфат (ТФФ), був знайдений в одному із зразків донних осідань з Китаю. Ця сполука відома як присадка до фенольних та феніленоксидних смол [11]. Також ТФФ застосовують як пластифікатор у фотоплівках та як компонент гідравлічних рідин. Основним джерелом надходження ТФФ до навколишнього середовища є вибугоування його з полімерів, в яких він присутній [5]. Відомо, що ТФФ є токсичною речовиною як для акватичних організмів [11], так і для людини [5;21].

Декілька ефірів фталієвої кислоти, або фталатів, було ідентифіковано у зразках ґрунтів та донних осідань (таблиця). Найчастіше зустрічався *bis*(2-етилгексил) фталат, особливо в зразках донних осідань з Китаю (частота знаходження 36 %). Фталати мають широкий спектр використання, але домінуючим є їх застосування як пластифікаторів у пластмасах, особливо полівінілхлоридних (наприклад, при виробництві кабелів та інших еластичних виробів). Серед усіх фталатів, *bis*(2-етилгексил) фталат мав найширше застосування, що привело до його накопичення в об'єктах навколишнього середовища та в живих організмах. Досліджено, що *bis*(2-етилгексил) фталат є репродуктивним токсиком, що здатний впливати на розвиток чоловічих статевих органів [10].

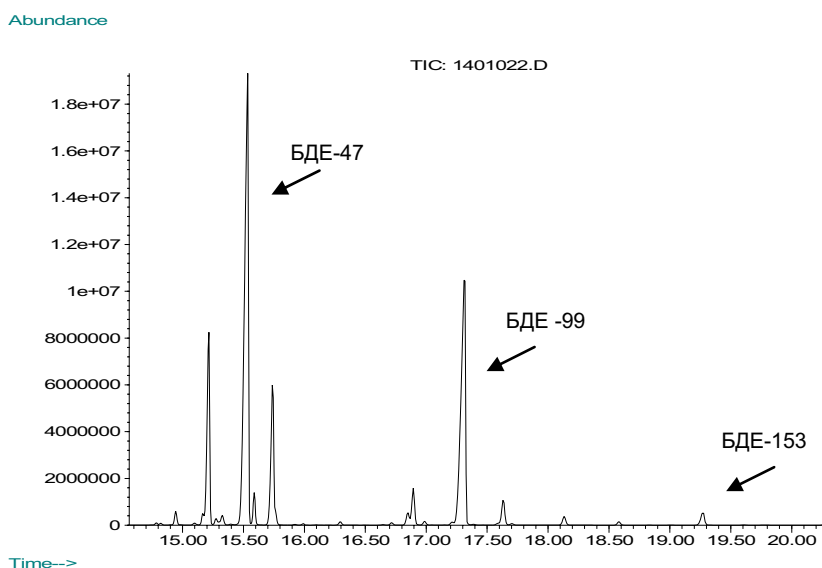


Рис. 1. SIM хроматограма ізомерів БДЕ, ідентифікованих у зразку донних осідань Д11. місто гуїю, Китай.

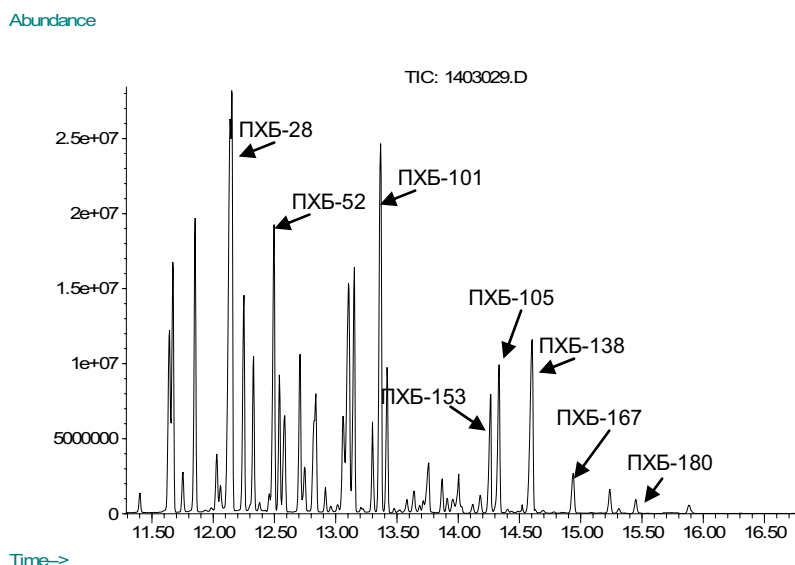


Рис. 2. SIM хроматограма ізомерів ПХБ, ідентифікованих у зразку ґрунту g09. Селище Нанянґ, Китай.

Зразки донних осідань з Китаю також містили речовини з класу фенольних сполук (Таблиця 1), серед яких нонілфенол зустрічався у 21 % випадків. Похідні нонілфенолу використовуються як антиоксиданти в деяких пластмасах. Нонілфенол токсична сполука, яка має естрогенну активність, тобто здатна імітувати натура-

льні естрогени, що приводить до порушення статтевого розвитку деяких організмів. Яскравим прикладом такої дії нонілфенолу є фемінізація популяцій риб [12;13;14].

В зразках пилу та ґрунтів з Індії досить часто зустрічались похідні циклічних сілуксанів (таблиця). Органічні сілуксан-вмісні речовини, включаючи декаметилциклопентасі-

локсан, використовуються в мікроелектронній промисловості для виробництва сілікон-діоксидної плівки [27]. Деякі з речовин цього класу є гепатотоксичними [16].

Додатково необхідно зазначити, що деякі зразки, особливо ті, що були відібрані з каналів, куди скидають відходи з цехів переробки електроніки, містили речовини, які неможливо було достовірно ідентифікувати. Хромато-мас-спектри цих невідомих сполук були характерними для хлоро- або бромовмісних органічних сполук, що підтверджується співвідношенням інтенсивностей головних ізотопних піків [25]. Ці зразки, поміж інших, містили низку галогеновмісних сполук, включаючи різноманітні ізомери хлорованих бензолів, хлорованих нафталінів, та бромованих діфеніл ефірів. Враховуючи примітивність технологій, що застосовуються при переробці електроніки в цьому секторі, ймовірно утворення додаткових галогеновмісних сполук в результаті неповного спалювання або спонтанних хімічних реакцій, що можуть виникати в таких комплексних сумішах відходів.

Висновки. Результати даного дослідження підтверджують, що переробка електричних або електронних відходів є джерелом надходження токсичних органічних речовин у навколишнє середовище. У зразках ґрунтів та донних осідань, що були відібрані з місць переробки відходів електроніки, були ідентифіковані органічні речовини, які використовуються у виробництві електричних або електронних виробів, включаючи різноманітні інгібітори горіння, пластифікатори та інші присадки до пластиків. Велике занепокоєння викликає присутність у цих зразках широкого спектру токсичних галогеновмісних сполук, серед яких найчастіше зустрічались бромовані діфеніл ефіри, поліхлоровані біфеніли та хлоровані бензоли.

1. Слободяник, М., Лабунська, І., Брігден, К. Визначення речовин, що потрапляють до навколишнього середовища у місцях переробки відходів електроніки. Частина 1. метали // Вісн. Київ. ун-ту ім. Т. Шевченка. – 2007. – Т. 45. – С. 53. 2. ATSDR. Toxicological Profile for Mirex and Chlordane // United States Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry – Atlanta, 1995. 3. ATSDR. Toxicological profile for polychlorinated biphenyls (PCBs) // United States Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry – Atlanta, 2000. 4. ATSDR. Toxicological profile for hexachlorobenzene // United States Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry – Atlanta, 2002. 5. Carlsson, H., Nilsson, U., Becker, G., et al. Organophosphate ester flame retardants and plasticizers in the indoor environment: Analytical methodology and occurrence // Environmental Science & Technology. – 1997. – Vol. 31, №10. – P. 2931-2936. 6. Chien, Y.-C., Wang, H.-P., Lin, K.-S., et al. Fate of bromine in pyrolysis of printed circuit board wastes // Chemosphere. – 2000. – Vol. 40. – P. 383-387. 7. Eriksson, P., Viberg, H., Ankarberg, E., et al. Polybrominated diphenylethers (PBDEs): a novel class of environmental neurotoxicants in our environment // In: Asplund, L.; Bergman, A.; de Wit, C., et al. eds. Proceedings of the

Second International Workshop on Brominated Flame Retardants, BFR 2001. – Stockholm, 2001. – P. 71-73. 8. Falandysz, J. Polychlorinated naphthalenes: an environmental update // Environmental Pollution. – 1998. – Vol. 101. – P. 77-90. 9. Hayward, D. Identification of bioaccumulating polychlorinated naphthalenes and their toxicological significance // Environmental Research Section. – 1998. – Vol. A76. – P. 1-18. 10. Hoppin, J.A. Male reproductive effects of phthalates: an emerging picture // Epidemiology. – 2003. – Vol. 14, №3. – P. 259-260. 11. IPCS. Triphenyl Phosphate, Environmental Health Criteria 111 // International Programme on Chemical Safety. – UNEP/ILO/WHO, ISBN 92 4 157111 X. – 1991. 12. Jobling, S., Coey, S., Whitmore, J.G., et al. Wild intersex roach (*Rutilus rutilus*) have reduced fertility // Biology of Reproduction. – 2002. – Vol. 67, №2. – P. 515-524. 13. Jobling, S., Reynolds, T., White, R., et al. A variety of environmentally persistent chemicals, including some phthalate plasticizers, are weakly estrogenic // Environmental Health Perspectives. – 1995. – Vol. 103, №6. – P. 582-587. 14. Jobling, S., Sheahan, D., Osborne, J.A., et al. Inhibition of testicular growth in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) exposed to estrogenic alkylphenolic chemicals // Environmental Toxicology and Chemistry. – 1996. – Vol. 15, №2. – P. 194-202. 15. Jones, A., Hedgecott, S., Zabel, T.F. Information related to proposed "Red List" substances // WRC Report PRU 1901-M/2. – 1988. – 73PP. 16. McKim, Jr. J. M., Wilga, P. C., Kolesar, G. B., et al. Induction of hepatic phase I and phase II metabolizing enzymes in the female fischer 344 rat by cyclic siloxanes // Toxicology Letters. – 1998. – Vol. 95, Supplement 1. – P. 101. 17. Meerts, I.A., Letcher, R.J., Hoving, S., et al. In vitro estrogenicity of polybrominated diphenyl ethers, hydroxylated PBDEs and polybrominated bisphenol A compounds // Environmental Health Perspectives. – 2001. – Vol. 109, №4. – P. 399-407. 18. OECD. Technical guidance for the environmentally sound management of specific waste streams: used and scrap personal computers // Organisation for Economic Co-operation and Development (OECD) Working Group on Waste Prevention and Recycling. – 2003. – ENV/EPOC/WGWP(2001)3/FINAL. 19. Rice, D.C. Behavioral impairment produced by low-level postnatal PCB exposure in monkeys // Environmental Research. – 1999. – Section A 80. – P. S113-S121. 20. Safe, S.H. Polychlorinated biphenyls // IN: Kroschwitz, J.I. & Howe-Grant, (Eds). The Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Fourth Edition. – Wiley-Interscience, N.Y. – 1993. – Vol. 6. – P. 127-139. 21. Sanchez, C., Ericsson, M., Carlsson, H., et al. Determination of organophosphate esters in air samples by dynamic sonication-assisted solvent extraction coupled on-line with large-volume injection gas chromatography utilizing a programmed-temperature vaporizer // Journal of Chromatography. – 2003. – Vol. A 993, №1-2. – P. 103-110. 22. She, J., Winkler, J., Visita, P., et al. Analysis of PBDEs in seal blubber and human breast adipose tissue samples // Organohalogen Compounds. – 2000. – Vol. 47. – P. 53-56. 23. Strandman, T., Koistinen, J., Kiviranta, H., et al. Levels of some polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in fish and human adipose tissue in Finland // Organohalogen Compounds. – 1999. – Vol. 40. – P. 355-358. 24. Swedish EPA. Persistent Organic Pollutants. A Swedish view of an International Problem // Text: Claes Bernes. – 1999. – ISBN 91-620-1189-8. 25. Tu, C., Prest, H.F. Determination of polybrominated diphenyl ethers in polymeric materials using the 6890 GC/ 5973N inert MSD with electron impact ionization // Application Note 5989-2850EN. Environmental, Component Testing. Agilent Technologies Inc. Printed in the USA. April 5, 2005. 26. Weistran, C., Lundén, A., Norén, K. Leakage of polychlorinated biphenyls and naphthalenes from electronic equipment in a laboratory // Chemosphere. – 1992. – Vol. 24, №9. – P. 1197-1206. 27. Zajickova, L., Janca, J., Perina, V. Characterization of silicon oxide thin films deposited by plasma enhanced chemical vapour deposition from octamethylcyclotetrasiloxane/oxygen feeds // Thin Solid Films. – 1999. – Vol. 338, №1-2. – P. 49-59.

Надійшла до редколегії 20.02.08

УДК 543.2, 542.61, 611.185.1

В. Старова, асп., М. Щербина, студ., С. Куліченко, канд. хім. наук

ФАЗОУТВОРЕННЯ У РОЗЧИНАХ АНІОННОЇ ПАР ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТУ НАТРІЮ У ПРИСУТНОСТІ ПОЛІЕЛЕКТРОЛІТІВ

Досліджено закономірності формування фаз з розчинів додецилсульфату натрію у присутності добавок катіонного поліелектроліту полігексаметиленгуанідиний хлориду. З'ясовано вплив додатків поліакрилової кислоти, желатину, неіонної ПАР ОП-7 та інших гідротропів на параметри фазоутворення у системі. Знайдено оптимальні концентраційні та температурні умови отримання фаз на основі ДДСН для цілей концентрування.

The regularities of formation of surfactant-rich phases from the solutions of sodium dodecylsulphate at the presence of cationic polyelectrolyte polyhexamethyleneguanidine chloride were investigated. The influence of polyacrylic acid, gelatin, nonionic surfactant OP-7 and other hydrotropic additions on the conditions of surfactant-rich phase formation was studied. The optimal concentration and temperature conditions for the preconcentrating of the microcomponents by surfactant-rich phases were found.

Вступ. Міцелярна екстракція фазами поверхнево-активних речовин (ПАР) є методом концентрування мікрокомпонентів, що найбільш інтенсивно розвивається останнім часом [11; 19]. Перспективність застосування міцелярної екстракції зумовлена досягненням високих коефіцієнтів абсолютного концентрування при викорис-

танні невеликих об'ємів проби, здатністю фази ПАР вилучати гідрофобні, гідрофільні та іонні речовини, можливістю сполучення з різними фізико-хімічними методами аналізу [3; 15]. Найбільш використовуваним у практиці аналізу для концентрування мікродомішок є фазоутворення у розчинах неіонних ПАР при температурі помут-

ніння [10]. Однак, необхідність нагрівання системи обмежує можливості застосування міцелярної екстракції фазами НПАР для концентрування легко гідролізуючих та летких речовин. Альтернативою високотемпературній міцелярній екстракції фазами НПАР можуть бути низькотемпературні фазові переходи у розчинах іонних ПАР. Використання фаз на основі іонних ПАР може сприяти створенню нових експресних та зручних методик концентрування мікрокомпонентів, що дало б змогу проводити експеримент при низькій температурі та суттєво розширити асортимент визначуваних речовин. Однак, раціональне застосування фаз іонних ПАР для концентрування і розділення мікрокомпонентів, як і саме явище фазового розшарування у розчинах іонних ПАР, потребує систематичного дослідження.

Утворення іонних міцелярних фаз можна пояснити виходячи з температурної діаграми розчинності іонних ПАР [8]. Так, при охолодженні розчинів іонних ПАР нижче за температуру Крафта зникає міцелярна складова розчинності і надлишок ПАР формує кристалічний осад [7; 8]. Крім того, фазове розшарування у розчинах іонних ПАР може реалізовуватися за рахунок висоложуючої дії електролітів [13; 17; 18; 21; 22], а у випадку змішаних міцел іонних та неіонних ПАР, фазоутворення відбувається при додаванні кислот [12], гідротропних добавок карбаміду та різних органічних розчинників [16]. Виходячи з природи таких добавок перспективним вбачається використання поліелектролітів (ПЕ) для ініціювання фазового розшарування у розчинах іонних ПАР. Модифікація таких систем поліелектролітами створює передумови для раціонального конструювання ефективних аналітичних міцелярно-екстракційних систем на основі іонних ПАР.

У результаті взаємодії поліелектролітів та іонних ПАР утворюється нерозчинний комплекс, що потенційно здатний завдяки солюбілізації концентрувати мікрокомпоненти [1; 2]. Комплекс іонних міцелоутворюючих ПАР з протилежно зарядженими поліелектролітами – це складні самоорганізовані системи, склад і будова яких визначаються взаємним впливом ПЕ й іонних ПАР [4]. Взаємодія протилежно заряджених поліелектролітів і ПАР у водних розчинах відбувається за рахунок електростатичного зв'язування і гідрофобних взаємодій аліфатичного ділянок молекул ПАР з гідрофобними фрагментами полімерного ланцюга [4]. Особливості процесів самоорганізації у таких системах досліджені у літературі на прикладі комплексів поліакрилової кислоти (ПАК) з солями четвертинних амонієвих основ (СЧАО) [4; 20; 23], додецилсульфату натрію з хлоридом полідіалілдиметиламонію [4] та етил(гідроксиетил)целюлозою [14]. У роботах [5; 23] вивчено вплив додатків електролітів на фазоутворення у системах ПЕ - іонна ПАР. Показана зміна властивостей полііонів у залежності від концентрації протиіону: невеликі додатки електролітів здатні екранувати поверхневий заряд і перешкоджають розгортанню ланцюга полііона. Збільшення концентрації електролітів призводить до висоловлювання іонної ПАР [5]. При цьому, добавки електролітів зменшують концентраційний інтервал утворення гелеподібної міцелярної фази [23].

Вважається, що при взаємодії іонних ПАР з ПЕ утворюються так звані "внутрішньомолекулярні міцели". Формування внутрішньомолекулярної міцелярної фази обумовлює їх застосування як сорбентів, флокулянтів, моделей біологічних мембран тощо. Так, у [6] перевірено солюбілізуючу здатність комплексу поліелектроліт - ПАР та досліджено умови формування комплексів поліметакрилової кислоти з хлоридом додецилпіридинію у присутності метилового оранжевого. Асоціат СЧАО з ПАК також

використано як псевдостационарну фазу у міцелярній електрокінетичній хроматографії для розділення та визначення амінокислот і похідних фенолу [21].

Тому метою роботи було дослідження основних закономірностей фазоутворення у системі катіонний ПЕ – аніонна ПАР та з'ясування можливостей застосування таких систем для цілей концентрування.

Реагенти та апаратура. В якості основного фазоутворювача у роботі використовували аніонну ПАР додецилсульфат натрію ("Merck", вміст основної речовини > 98,5 %). Полігексаметиленгуанидиній хлорид (ПГМГ) та поліакрилова кислота (ПАК) були кваліфікації "ч". Концентрації ПГМГ та ПАК передавали в моль/л у перерахунок на молекулярну масу мономерного фрагменту. Як гідротропні добавки були використані октиловий та ноніловий спирти, саліцилова, бензойна, каприлова та ундеканова кислоти кваліфікації "ч.д.а". Як неіонну ПАР у роботі використовували поліоксиетильований алкілфенол ОП-7 з середнім ступенем оксиетильовання 6-7. Органічні аналітичні реагенти кристалічний фіолетовий (КФ), метиловий оранжевий (МО), бромфеноловий синій (БФС) та бромкрезоловий зелений (БКЗ) були кваліфікації "ч.д.а". Робочі розчини ДДСН, ПГМГ, ОП-7, гідротропів, хлориду натрію та органічних аналітичних реагентів готували розчиненням точної наважки у дистильованій воді. Розчини поліакрилової кислоти, октилового та нонілового спиртів, каприлової та ундеканової кислот готували розчиненням відповідної наважки у 0,2 моль/л розчині ДДСН. Вихідні розчини кадмію та плюмбуму готували розчиненням точної наважки високочистого металу в азотній кислоті.

Спектри поглинання розчинів вимірювали за допомогою спектрофотометрів СФ-46 і КФК-3. Кислотність розчинів контролювали за допомогою рН-метру "рН-340" із скляним електродом ЭСЛ-43-07.

Методика експерименту. У калібровані мірні циліндри об'ємом 10 см³ поміщали розчини ДДСН, поліелектроліту, інших необхідних компонентів та доводили дистильованою водою до мітки. При дослідженні закономірностей фазоутворення змінювали порядок зливання і концентрації компонентів у системі, фіксували об'єм та агрегатний стан утворюваної "міцелярної фази". Для визначення температури фазоутворення розчини спочатку поступово нагрівали до 95 °С та фіксували температуру при якій починає розчинятися отримана фаза. Після цього розчини поступово охолоджували до 3 °С і за появою характерної опалесценції фіксували температуру фазоутворення та об'єм утворюваної фази. Отриманий комплекс ДДСН-ПЕ збирався на дні циліндра. Після фазового розділення водну фазу відокремлювали декантацією.

Розподіл органічних реагентів контролювали спектрофотометричним методом, вимірюючи світлопоглинання при довжині хвилі максимуму поглинання відповідної форми реагенту. Розподіл плюмбуму та кадмію у системі вода-міцелярна фаза контролювали атомно-абсорбційним методом за допомогою спектрометра "Сатурн", склад горючої суміші пропан-бутан-повітря.

Результати та обговорення. У роботі були досліджені залежності температури фазоутворення та об'єму сформованої "міцелярної фази" від концентрації компонентів у наступних системах: ДДСН-ПГМГ, ДДСН-ПГМГ-ПАК, ДДСН-ПГМГ-желатин, ДДСН-ПГМГ-ОП-7, ДДСН-ПГМГ-гідротропні добавки. На прикладі органічних аналітичних реагентів різної природи була перевірена можливість використання таких систем в аналізі для цілей концентрування.

Система ДДСН-ПГМГ. Гелеподібна фаза у системі ДДСН-ПГМГ утворюється при зливанні компонентів за

кімнатної температури. Зміна температури на об'єм та агрегатний стан сформованої фази не впливає. Тому температуру початку фазоутворення у системі ДДСН-ПГМГ зафіксувати не вдалося. При зниженні температури до 3 °С спостерігається утворення додаткової кристалічної фази над осадом поліелектролітного комплексу, що можна пояснити зменшенням розчинності ДДСН.

При вивченні мицелярно-екстракційних систем об'єм фази є важливим параметром, бо він визначає ефективність процесу концентрування, а співвідношення об'ємів водної і мицелярної фаз відповідає коефіцієнту абсолютного концентрування мікродомішок. Так, при концентраціях ПГМГ 0,5 % і ДДСН 0,1 моль/л утворюється 0,5 мл компактної, щільної фази, яка легко відділяється декантацією (рис.). Подальше збільшення кон-

центрації компонентів призводить до зростання об'єму мицелярної фази та перешкоджає повному розшаруванню фаз. Водна фаза над осадом за таких умов опалесцює. Найбільш придатною для цілей концентрування мікрокомпонентів є фаза поліелектролітного комплексу, що утворюється при мольному співвідношенні ДДСН : ПГМГ ~ 3:1. Знайдений термогравіметричним методом (висушування при 70 °С) вміст води у досліджуваній фазі становить ~70 %. При цьому зміна рН розчину мало впливає на умови фазоутворення. Фаза ДДСН-ПГМГ не розчинна у неполярних розчинниках, але добре розчиняється у кетонах і спиртах. Такий характер розчинності фази ДДСН-ПГМГ свідчить про її певні полярні властивості.

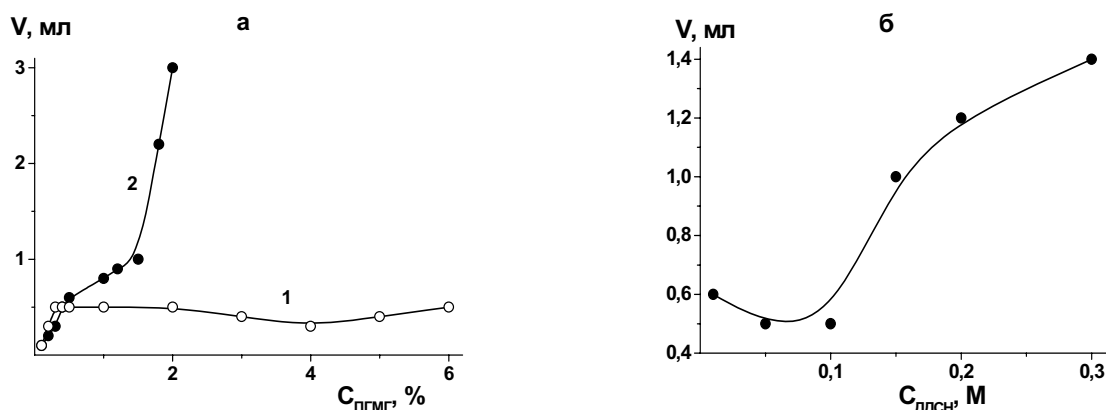


Рис. Вплив концентрації ПГМГ (а) та ДДСН (б) на об'єм утворюваної мицелярної фази. $C_{\text{ДДСН}}=0,1$ моль/л (1), 0,01 моль/л (2), $C_{\text{ПГМГ}}=3,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $V_0=10$ мл

У роботі досліджено розподіл різних форм органічних реагентів та неорганічних іонів між водною та мицелярною фазою ДДСН-ПГМГ. Як об'єкти дослідження були використані сульфоталеїнові, основні трифенілметанові реагенти та барвники цвіттер-іонної природи, а також соляна, оцтова та ундеканова кислоти, молібдат та фторид іони. Встановлено, що у дослідженому ряду в фазу ДДСН-ПГМГ найбільш ефективно вилучаються моноаніони реагентів, що на нашу думку можна пояснити структурою утворюваного поліелектролітного комплексу. При цьому, збільшення заряду субстрату призводить до зменшення ступеню його вилучення з водного розчину. Так, діаніон бромфенолового синього, цвіттер-іон метолового оранжевого та катіон кристалічного фіолетового у фазу ДДСН-ПГМГ практично не

екстрагуються (табл.). Ступінь вилучення ундеканової та соляної кислот становить ~11 %, оцтової - 7,6 %, фенолу - 9,3 %, молібдат-іону - 8,4 % та фторид-іону ~1,2 %. Отримані результати свідчать про малу екстракційну ємність фаз ДДСН-ПГМГ до модельних субстратів, що може бути викликано малим розміром пор в утворюваній фазі та впливом стеричного фактора на екстракцію субстратів різної природи. Зміна рН розчину в умовах існування однієї форми субстрату мало впливає на ефективність його вилучення мицелярною фазою. На основі отриманих даних по розподілу реагентів можна зробити висновок про те, що утворювана мицелярна фаза має позитивний характер, що обумовлює меншу ефективність вилучення катіонних форм реагентів у порівнянні з екстракцією аніонних субстратів.

Таблиця
Ступінь вилучення органічних аналітичних реагентів фазами на основі ДДСН. $C_R=4 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $C_{\text{ДДСН}}=0,1$ моль/л, $C_{\text{ПГМГ}}=0,5$ % ($3,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л), $C_{\text{ПАК}}=1,6 \cdot 10^{-2}$ % ($2,2 \cdot 10^{-3}$ моль/л), $C_{\text{желатину}}=2$ %, $V_0=10$ мл, $V_{\text{мф}}=0,5$ мл

Реагент	Форма реагенту	$R_{\text{мф}}$, %
ДДСН-ПГМГ		
КФ	R^+	~0,6
МО	$R^{\pm}$	5,3
МО	R^-	11
БКЗ	R^-	12
БФС	R^-	13
БФС	R^{2-}	4,2
ДДСН-ПГМГ-ПАК		
КФ	R^+	17
МО	$R^{\pm}$	0
БФС	R^-	0
ДДСН-желатин-ПГМГ		
КФ	R^+	97
МО	$R^{\pm}$	95
БФС	R^-	84

Система ДДСН-ПГМГ-ПАК. Для підвищення ефективності вилучення мікрокомпонентів у міцелярну фазу було досліджено вплив добавок поліакрилової кислоти, желатину, неіонної ПАР ОП-7 та різних гідротропів на фазове розшарування у розчинах ДДСН-ПГМГ.

Встановлено, що при додаванні поліакрилової кислоти до індивідуального розчину ДДСН за кімнатної температури (25 °C) фазоутворення не відбувається. При зменшенні температури до 20 °C у розчині ДДСН-ПАК спостерігається утворення кристалічного осаду додецилсульфату натрію. При одночасному додаванні до розчину ДДСН поліакрилової кислоти та полігексаметиленгуанідиній хлориду формується фаза, що за агрегатним станом та температурними інтервалами утворення подібна до осаду ДДСН-ПГМГ.

Підвищення концентрації ПАК викликає поступове збільшення об'єму утворюваної у системі ДДСН-ПГМГ фази. Зокрема, при вмісті ПАК $2 \cdot 10^{-2}$ % об'єм міцелярної фази становить 0,2 мл, а при концентрації ПАК 0,2 % – 0,5 мл. Встановлено, що зміна рН розчинів на умови фазоутворення у системі ДДСН-ПГМГ-ПАК істотно не впливає.

Дослідження розподілу субстратів між водною та міцелярною фазами у системі ДДСН-ПГМГ-ПАК показало, що найбільш ефективно вилучаються реагенти катіонної природи, а аніонні й цвіттер-іонні реагенти міцелярною фазою взагалі не екстрагуються (табл.). Встановлено, що при збільшенні концентрації ПАК у системі ДДСН-ПГМГ-ПАК ступінь вилучення катіонного субстрату в осад поліелектролітного комплексу зменшується, а ступінь вилучення цвіттер-іонної форми реагенту поступово збільшується. Так, при концентрації ПАК 0,2 % ($2,8 \cdot 10^{-2}$ моль/л) ступінь вилучення кристалічного фіолетового (рН=6; R^+) складає 8 %, а метилового оранжевого (рН=1; R^+) – 1,3 %, що відрізняється від отриманих даних по ефективності вилучення цих субстратів фазою ДДСН-ПГМГ-ПАК при концентрації поліакрилової кислоти 0,02 % ($2,8 \cdot 10^{-3}$ моль/л) (табл.). По-суті, введення ПАК у систему ДДСН-ПГМГ призводить до зміни характеру ряду вибіркової зв'язування субстратів у залежності від їх заряду.

У міцелярній та традиційній екстракції органічними розчинниками аліфатичні карбонові кислоти використовують для концентрування іонів багатьох металів [9]. У роботі було досліджено можливість використання поліакрилової кислоти для зв'язування та міцелярно-екстракційного вилучення іонів плумбуму і кадмію у фазу ДДСН-ПГМГ-ПАК. Дослідження впливу рН розчину на ефективність вилучення металів фазою ДДСН-ПГМГ-ПАК показало, що у кислому середовищі іони плумбуму та кадмію практично не вилучаються (рН=2, $R_{Pb} \approx 4$ %, $R_{Cd} \approx 5$ %). Збільшення рН призводить до невеликого зростання ефективності вилучення плумбуму. Так при рН 4 $R_{Pb} \approx 12,5$ % і при подальшому збільшенні рН це значення не змінюється. Встановлено, що оптимальним для концентрування іонів Pb^{2+} та Cd^{2+} фазою ДДСН-ПГМГ-ПАК є рН 6, при цьому плумбум вилучається на 13 %, а кадмій – на 18 %.

Системи ДДСН-ПГМГ-ОП-7 та ДДСН-ПГМГ-гідротропна добавка. Додавання до розчину ДДСН-ПГМГ неіонної ПАР ОП-7 сприяє збільшенню розчинності утворюваної у системі фази. Так при підвищенні концентрації ОП-7 об'єм утворюваної фази поступово зменшується, а при концентрації ОП-7 4 % "міцелярна фаза" вже не утворюється.

Введення у систему ДДСН-ПГМГ різних гідротропних добавок також сприяє підвищенню розчинності сформованої фази ДДСН-ПГМГ. Так, при введенні у досліджену систему ДДСН-ПГМГ 0,04 моль/л додатків октилового та нонілового спиртів, ундеканової та каприлової кислот осад поліелектролітного комплексу взагалі не утворюється. У присутності добавок ароматич-

них саліцилової та бензойної кислот сформована фаза ДДСН-ПГМГ частково розчиняється. Зокрема, об'єм міцелярної фази у системі ДДСН-ПГМГ-саліцилова кислота становить 0,3 мл, а у системі ДДСН-ПГМГ-бензойна кислота ~ 0,1 мл (об'єм фази ДДСН-ПГМГ за цих умов становив 0,5 мл).

Система ДДСН-ПГМГ-желатин. Додавання желатину до розчину ДДСН-ПГМГ сприяє набухання фази і збільшенню її об'єму. При цьому, компактний осад ДДСН-ПГМГ стає більш в'язким та рихлим. Із збільшенням концентрації желатину поступово зменшується інтенсивність опалесценції водної фази. Зокрема, при концентрації желатину 2 % водна фаза прозора, а "міцелярна фаза" ДДСН-ПГМГ компактна (0,3 мл) та легко декантується.

У роботі досліджено вплив порядку зливання компонентів та кислотності розчину на характер фазоутворення у системі ДДСН-ПГМГ-желатин. Встановлено, що у кислому середовищі при рН 0,5-3 у системі ДДСН-ПГМГ-желатин утворюється в'язка гелеподібна фаза, малої об'єму, що добре декантується і за фізичними властивостями придатна для подальшого використання для концентрування. При цьому, в інтервалі рН 4-10 така фаза взагалі не утворюється.

При рН=0,2 в індивідуальному розчині ДДСН утворюється гелеподібна фаза малої в'язкості, що важко відділяється декантацією. При додаванні желатину до кислого міцелярного розчину ДДСН утворюється в'язка міцелярна фаза. Введення у розчин ДДСН-желатин полігексаметиленгуанідиній хлориду у широкому інтервалі кислотності (рН 0,2-3) сприяє утворенню гелеподібної фази. При цьому, додавання ПГМГ сприяє підвищенню в'язкості утворюваної гелеподібної фази. Таку фазу можна легко нанести на скло чи іншу поверхню, а при висиханні вона здатна утворювати тонку щільну плівку, яку потенційно можна використовувати в практиці аналізу для приготування плівкових сенсорів.

Характер фазоутворення у розчинах ДДСН-желатин-ПГМГ суттєво залежить від моменту встановлення рН системи. Так, якщо необхідна кислотність встановлюється в останню чергу, після зливання всіх компонентів, у системі утворюється гелеподібна фаза. При цьому, при поступовому збільшенні рН розчину від 0,5 до 2 об'єм міцелярної фази практично лінійно зменшується від 0,7 до 0,2 мл, а при рН ≥ 3 гелеподібна фаза ДДСН-желатин-ПГМГ взагалі не утворюється. При додаванні ПГМГ до розчину ДДСН-желатин вже після встановлення рН у розчині утворюється "міцелярна фаза", що складається з гелю та осаду. Зміна рН у такій системі менше впливає на об'єм утворюваної гелеподібної фази. Зокрема, об'єм фази ДДСН-желатин-ПГМГ в інтервалі рН 0,5-3 складає 0,5 мл, а при рН ≥ 4 фаза вже не утворюється.

На прикладі кристалічного фіолетового досліджено ефективність вилучення органічних субстратів від рН вихідного розчину у системі ДДСН-желатин-ПГМГ. Встановлено, що із збільшенням рН ступінь вилучення реагенту істотно зменшується. Так, в інтервалі рН 0,5 – 1 КФ практично повністю вилучається в "міцелярну фазу" і $R=99$ %; при рН=1,5 ступінь вилучення КФ становить 57 %; при збільшенні рН до 2 КФ вилучається лише на 14 %. Такий характер впливу кислотності на ефективність вилучення субстратів є аналогічним дії рН на об'єм утворюваної фази у системі ДДСН-желатин-ПГМГ у випадку встановлення кислотності розчину після зливання всіх вихідних компонентів. При додаванні ПГМГ до розчину ДДСН-желатин вже після встановлення рН, утворювана "міцелярна фаза" має дещо меншу ефективність вилучення субстратів. Так, при рН 2 основний реагент у фазу ДДСН-желатин-ПГМГ практично не вилучається.

Проведені дослідження показали, що майже всі форми досліджених органічних аналітичних реагентів ефективно вилучаються в фазу ДДСН-желатин-ПГМГ.

При цьому найкраще вилучаються субстрати катіонної природи, дещо менша ефективність екстракції цвіттер-іонних реагентів, а аніонні форми реагентів вилучаються найменше (табл.).

Таким чином, найбільш перспективною для концентрування мікрокомпонентів виявилась фаза, утворювана у системі ДДСН-желатин-ПГМГ. Крім зручних фізичних властивостей, така фаза має здатність до ефективного концентрування реагентів катіонної природи.

Висновки. У роботі досліджено закономірності формування фаз з розчинів додецилсульфату натрію у присутності добавок катіонного поліелектроліту полігексаметиленгуанідиний хлориду. Досліджено вплив добавок поліакрилової кислоти, желатину, неіонної ПАВ ОП-7 та різних гідротропних добавок на параметри фазоутворення у системі поліелектроліт – аніонна ПАВ. Знайдено оптимальні концентраційні та температурні умови отримання фаз ДДСН-ПГМГ, які потенційно можна використовувати для ефективного концентрування мікрокомпонентів. При цьому, утворювана у системі ДДСН-желатин-ПГМГ фаза забезпечує ефективне вилучення з водних розчинів субстратів катіонної природи.

1. Касакин, В.А., Литманович, Е.А., Кабанов, В.А. и др. Самоорганизация мицеллярной фазы при связывании додецилсульфата натрия полидиметилдиаллиламмоний хлоридом в разбавленном водном растворе // ДАН. – 1999. – Т. 367, №3. – С. 359-362. 2. Касакин, В.А., Ефремов, В.А., Кабанов, В.А. и др. Образование внутримолекулярной мицеллярной фазы как необходимое условие связывания амфифильных ионов противоположно заряженными полиэлектролитами // ДАН. – 1997. – Т. 354, №4. – С. 498-501. 3. Куличенко, С.А., Дорошук, В.А. Атомно-абсорбционное определение цинка с предварительным мицеллярно-экстракционным концентрированием фазами неионных ПАВ // Журн. аналит. хим. – 2003. – Т. 58, №6. – С. 586-590. 4. Мажоров, И.Р., Бицалов, А.В., Третьякова, А.Я. Определение параметров внутримолекулярного мицеллообразования в системе полиелектролит-ПАВ в рамках "двухфазной" модели раствора полимера // ВМС, серия Б. – 1996. – Т. 38, №8. – С.1411-1414. 5. Основы колоїдної хімії. Фізична хімія дисперсних систем і поверхневих явищ. / Под ред. М.О. Мчедлов-Петросян. – Харків, 2004. 6. Пышкина, О.А., Захарова, Ю.А., Сергеев, В.Г. Формирование комплексов полиакриловой кислоты с додецилпиридиний хлоридом в

присутствии метилового оранжевого // ВМС, серия Б. – 1996. – Т. 38, №8. – С. 1427-1430. 7. Русанов, А.И. Мицеллообразование в растворах ПАВ. – Санкт-Петербург, 1992. 8. Савин, С.Б., Чернова, Р.К., Штыков, С. Н. Поверхностно-активные вещества. – М., 1991. 9. Чарыков А.К., Осипов Н.Н. Карбоновые кислоты и карбоксилатные комплексы в химическом анализе. – Л., 1991. 10. Штыков, С.Н. Химический анализ в нанореакторах: основные понятия и применение // Журн. аналит. хим. – 2002. – Т. 57, №10. – С. 1018-1028. 11. Штыков, С.Н. Поверхностно-активные вещества в анализе. основные достижения и тенденции развития // Журн. аналит. хим. – 2000. – Т. 55, №7. – С. 679-686. 12. Goryacheva, I.Y., Shtykov, S.N., Loginov, A.S., et al. Preconcentration and fluorimetric determination of polycyclic aromatic hydrocarbons based on the acid-induced cloud-point extraction with sodium dodecylsulfate // Anal Bioanal Chem. – 2005. – Vol. 382. – P. 1413-1418. 13. Kalur, G.C., Raghavan, S.R. Anionic wormlike micellar fluids that display cloud points: Rheology and phase behavior // Journal of Physical Chemistry B. – 2005. – Vol. 109, №18. – P. 8599-8604. 14. Kjoniksen, A.L., Kenneth, D.K. Phase separation and structural properties of semidilute aqueous mixtures of ethyl(hydroxyethyl)cellulose and an ionic surfactant // European Polymer Journal. – 2005. – Vol. 41, № 9. – P. 1954-1964. 15. Kulichenko, S.A., Doroschuk, V.O., Lelyushok, S.O. The cloud point extraction of copper (II) with monocarboxylic acids into non-ionic surfactant phase // Talanta. – 2003. – Vol. 59, №4. – P. 767-773. 16. Kumar, S., Khan, Z. Clouding phenomenon in ionic micellar solutions: Role of the counterion // Journal of Surfactants and Detergents. – 2004. – Vol. 7, №4. – P. 367-371. 17. Man, B.K., Lam, M.H., Lam, P.K., et al. Cloud-point extraction and preconcentration of cyanobacterial toxins (microcystins) from natural waters using a cationic surfactant // Environmental science and technology. – 2002. – Vol. 36, №18. – P. 3985-3990. 18. Nascentes, C.C., Arruda, M.Z. Cloud point formation based on preconcentration // Talanta. – 2003. – Vol. 61. – P. 759-768. 19. Quina, F.H., Hinze, W.L. Surfactant-mediated cloud point extractions: an environmentally benign alternative separation approach // Ind. Eng. Chem. Res. – 1999. – Vol. 38, №11. – P. 4150-4168. 20. Shpak, A.V., Pirogov, A.V., Shpigun, O.A. The selectivity in MEKC of pseudo-stationary phases based on polyelectrolyte complexes: Composition of the complex // Anal Bioanal Chem. – 2005. – Vol. 382, №2. – P. 504-512. 21. Tagashira, S., Murakami, Y., Yano, M., et al. Extraction and stripping of copper (I) as a neocuproine complex in a surfactant system and determination of copper in steel // Bull. Chem. Soc. Jpn. – 1998. – Vol. 71. – P. 2137-2140. 22. Tagashira, S., Murakami, Y., Otake, S., et al. Stripping of cadmium (II) xanthato complex from the anionic surfactant phase of sodium dodecylsulfate gel to the aqueous phase // Analytical sciences. – 1998. – Vol. 13. – P. 857-858. 23. Yingying, P., Yazhuo, S., Changjun, P., et al. Phase behavior of gemini surfactant hexylene-1,6-bis(dodecyltrimethylammonium bromide) and polyelectrolyte NaPAA // Journal of Colloid and Interface Science. – 2006. – Vol. 299, №1. – P. 410-415.

Надійшла до редколегії 25.02.08

УДК 541.128

А. Яцимирський, канд. хім. наук, наук. співроб.,
О. Іщенко, д-р. хім. наук, проф., Т. Шкода, асп.

ВЗАЄМОДІЯ КАРБОН МОНООКСИДУ З ПОВЕРХНЕЮ ПАЛАДІЮ

Методом самоузгодженого поля Хартрі-Фока в базисі "sbkjc" пакетом GAMESS 6.4 розраховані енергії активації десорбції CO з поверхні Pd. На поверхні металічного паладію CO адсорбується в двох формах: двоточковій та триточковій. Отримані розрахунком данні добре узгоджуються з експериментальними даними.

Activation desorption energy were calculated by Hartree-Fock self-consistent field method in "sbkjc" basis set for CO on Pd surface. Two different forms (twofold and threefold) of carbon monoxide adsorbs on palladium surface. The calculated data agrees good with experimental data.

Окиснення CO є екологічно важливим процесом і відомою реакцією гетерогенного каталізу у газовій фазі [2]. Поширеним каталізатором окиснення CO є паладій. На перебіг цієї реакції суттєвий вплив має характер взаємодії карбон монооксиду з поверхнею каталізатора, зокрема, міцна хемосорбція CO може гальмувати окиснення CO.

Стан хемосорбованих на поверхні металічного паладію молекул CO вивчався методом програмованої термодесорбції з мас-спектрометричним аналізом частинок, що десорбуються. Термодесорбційні (ТД) спектри знімалися в інтервалі температур від 20 до 600 °C з лінійним нагрівом зразка 10°C/хв.

Для виготовлення зразків використовували порошок металічного паладію, отриманий відновленням PdNO₃ гідрозин-гідратом. Зразки відпалювалися в вакуумі при різних температурах і на них проводилася адсорбція CO при 70 °C протягом 30 хв. Після цього вони охолоджувалися до 21 °C та знімалися ТД спектри.

За асиметричною формою десорбційного піку та температурою максимуму десорбції (T_m) можна визначити дві молекулярні форми хемосорбованого CO, позначені далі, як α₁ та α₂. Отримані дані наведено у табл.1, де також приведені розраховані за методом Цветановича [3] енергії активації десорбції (E_d) CO.

Таблиця 1

Характеристики хемосорбованого CO, отримані методом ТД.

Зразок	Температура відпалу, °C	T _m , °C		E _d , кДж/моль	
		α ₁	α ₂	α ₁	α ₂
1	140	234 (0,86)	315 (1,00)	145	169
2	250	206 (0,14)	305 (0,18)	137	166
3	500	206 (0,18)	305 (0,14)	137	166

В дужках наведена інтенсивність піку. Інтенсивність найбільш інтенсивного піку взято за одиницю.

© Яцимирський А., Іщенко О., Шкода Т., 2008

Як видно з наведених у табл.1 даних, величини T_m і, відповідно, E_d α_1 та α_2 форм для різних зразків практично співпадають. Суттєво, однак, змінюється інтенсивність піків, яка різко зменшується для зразків 3 та 4, що попередньо прогрівалися при відносно високих температурах. Прогрів зменшує кількість адсорбційних ділянок для CO за рахунок спікання зразків при відпалі. Оптимально виявилася температура попереднього прогріву – 140 °C.

Для пояснення отриманих результатів були змодельовані активні ділянки у вигляді відповідних кластерів паладію і проведено квантово-хімічні розрахунки взаємодії молекули CO з обраними кластерами. Всі атоми паладію у кластерах були зафіксовані, "заморожені" і знаходилися один від одного на відстані 0,274 нм, яка відповідає кристалохімічним даним для металічного паладію. Молекула CO розміщувалася перпендикулярно до поверхні кластера атомом Карбону до кластера. Відстані між атомами C та O в молекулі CO, а також між Карбоном та відповідними атомами Pd оптимізувалися.

Кластерні моделі будувалися на основі грані {111}, що є базовою для к.г.ц. структури в якій існує металічний паладій. Квантовохімічні розрахунки проводилися методом самоузгодженого поля Хартрі-Фока в базисі "sbkjc" пакетом GAMESS 6.4. Енергія зв'язку CO з кластером обчислювалася як різниця повних енергій системи: кластер + CO при оптимізованій відстані CO – кластер і окремо взятих кластера і молекули CO. Результати розрахунку наведено у табл.2.

Співставлення даних табл.1. і 2 показує, що α_1 та α_2 форми в ТД спектрах можна ідентифікувати, відповідно як дво- та трицентрові форми адсорбції CO на поверхні {111} паладію. Більш слабка, в сенсі меншої величини енергії активації десорбції, одноцентрова форма в наших умовах на металічному паладію не реалізується. Слід зазначити, що ця форма реалізується в системі Pd-Ag, де окремі атоми паладію розміщені в матриці срібла, яке не хемосорбує CO. Згідно з даними роботи [1] E_d для такої форми дорівнює 100 кДж/моль, що непогано збігається з розрахунковими даними (табл.2).

Таблиця 2. Результати квантохімічних розрахунків взаємодії молекули CO з кластерами паладію.

	модель	Кількість атомів PD у кластері	E, кДж/моль	Відстань C=O, оптимізована, нм
1	Одноцентрова адсорбція: а) CO на автоадсорбованому атомі Pd	10	59	0,1131
2	Одноцентрова адсорбція: б) CO на атомі Pd грані {111}	9	102	0,1133
3	Двоцентрова адсорбція CO, грань {111}	9	159	0,1152
4	Трицентрова адсорбція CO, грань {111}	9	178	0,1159

В роботі [6] методом DFT були розраховані адсорбційні комплекси CO з кластерами паладію для схожих моделей. Результати розрахунку для енергії взаємодії CO з відповідними кластерами такі: одноточкова форма – 131 кДж/моль; двоточкова – 174 кДж/моль; триточкова – 191 кДж/моль. Ці результати непогано збігаються з нашими даними, систематично відрізняючись від них у бік збільшення енергії на 15-20 кДж/моль. Цілоком можливо це проблема методу, бо DFT дає гарну оптимізацію геометрії, але не завжди настільки гарну точність в сенсі енергій.

Аналізуючи наведені у табл.2 оптимізовані відстані Карбон - Оксиген в оптимізованих молекулах CO і порівнюючи їх з $r_{C=O} = 0,1126$ нм для вільної молекули CO, приходимо до висновку, що r_{CO} зменшується по мірі зростання міцності зв'язку адсорбованого CO з кластером, тобто зв'язок C=O при цьому дещо дестабілізується. Цей результат добре узгоджується з даними ІЧ-спектроскопії [4,5], згідно з якими відбувається зменшення частоти коливань (дестабілізація) C=O зв'язку при переході від одноточкової (2000-2100 cm^{-1}) до дво-

точкової (1900-2000 cm^{-1}) і далі до триточкової (1800-1900 cm^{-1}) форм адсорбції CO.

Таким чином, можливе застосування такого квантово-хімічного моделювання до розрахунку енергії активації десорбції. Теоретичні данні гарно співпадають з експериментальними. За звичайних умов на поверхні металічного паладію CO адсорбується в двох формах: двоточкової та триточкової.

1. Гончарук, В.В., Качалов, Г.Л., Ковтун, Г.А., Рудаков, Е.С., Яцимирский, В.К. Катализ. Механизмы гомогенного и гетерогенного катализа, кластерные подходы. – К.: Наукова думка, 2002. – 541 с. 2. Крылов, О.В. гетерогенный катализ. – М: Академкнига, 2004.- 679 с. 3. Cvetanovic, R.J., Amenomiya, Y.A. Temperature programmed desorption technique for investigation of practical catalysis // Catalysis Reviews. - 1972. - 6. - P. 21-49. 4. Hofman, F.M. Infrared reflection-adsorption spectroscopy of adsorbed molecules // Surf.Sci.Rep. - 1983. –Vol. 3. - P. 107-192. 5. Kato Hiroyuki, Yoshinobu Jun, Kawai Maki. Determination of six types of vibrational mode for bridge CO on Pd (110) // Surf. Sci. - 1999. – Vol. 427-428. - P. 69-73. 6. Loffreda, D., Simon, D., Sautet, P. Dependence of stretching frequency on surface coverage and adsorbate - adsorbate interactions: a density - functional theory approach of CO on Pd (111) // Surf.Sci. - 1999. – Vol. 425. - P. 68-80.

Надійшла до редколегії 15.02.08

УДК 546.74: 538

Л. Пенкова, інженер, В. Павленко, канд. хім. наук, І. Фрицький, д-р хім. наук.

СИНТЕЗ, КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА ТА МАГНІТНІ ВЛАСТИВОСТІ БІАДЕРНОГО КОМПЛЕКСУ НІКЕЛЮ(II) З 3-[(1E)-N-ГІДРОКСИЕТАНІМІДОІЛ]-4-МЕТИЛ-1H-ПІРАЗОЛ-5-КАРБОНОВОЮ КИСЛОТОЮ

На основі нового піразолатного ліганду 3-[(1E)-N-гідроксиетанімідоіл]-4-метил-1H-піразол-5-карбонкової кислоти (PzOxCA) було синтезовано комплекс $[Ni_2(PzOxCA-2H)_2(Py)_4] \cdot 2H_2O$, його кристалічна структура була досліджена методом рентгеноструктурного аналізу. Вимірювання магнітної сприйнятливості у температурному інтервалі 1.8 – 300 K засвідчили наявність антиферромагнітної обмінної взаємодії між іонами нікелю(II) ($J = -15,23 \text{ cm}^{-1}$).

The complex $[Ni_2(PzOxCA-2H)_2(Py)_4] \cdot 2H_2O$ based on novel pyrazolate ligand 3-[(1E)-N-hydroxyethanimidoyl]-4-methyl-1H-pyrazole-5-carboxylic acid (PzOxCA) has been synthesized and its crystal structure has been determined by X-ray single crystal analysis. Magnetic susceptibility measurements in the temperature range 1.8 – 300 K revealed antiferromagnetic exchange coupling between nickel(II) ions ($J = -15,23 \text{ cm}^{-1}$).

Вступ. Одним з найбільш перспективних напрямків розвитку сучасного матеріалознавства є одержання нових матеріалів з наперед заданими магнітними влас-

тивостями [7]. У даному контексті пріоритетними системами є металокомплекс на основі місткових лігандів, наприклад, депротонованих піразолатних лігандів.

© Пенкова Л., Павленко В., Фрицький І., 2008

мейером зі співробітниками було синтезовано серію біядерних піразолатних комплексів Ni(II) з відстанню метал–метал 3,6 – 4,5 Å як прекурсорів нанорозмірних молекулярних магнетиків [8]. Дане повідомлення присвячене синтезу та всебічному дослідженню властивостей комплексу нікелю(II) на основі нового ліганду хелатно-місткового типу – похідного 1Н-піразолу, в якому присутні сильно електроноакцепторні донорні групи (карбоксильна та оксимна) у 3- та 5- положеннях гетероциклу.

Об'єкти та методи дослідження. При синтезі ліганду використовували ацетилацетон, тозилхлорид, триізопропіламін фірми "Aldrich", азид натрію, гідрокарбонат натрію, гідроксид натрію, гідрохлорид гідроксиламіну, концентрований водний розчин аміаку, соляну та оцтову кислоти, кваліфікації "ч" або "чда". Розчинники фірми "Fluka" використовували без додаткової очистки. При синтезі комплексної сполуки як вихідні речовини використовували Ni(NO₃)₂·6H₂O, кваліфікації "чда" та піридин ("ч.д.а.").

Елементний аналіз. Аналіз на вміст вуглецю, азоту та водню проводили з використанням аналізатору Perkin-Elmer 2400 CHN шляхом спалювання наважки зразка в струмі чистого кисню при температурі 1080 °C з наступним хроматографуванням отриманих газоподібних CO₂, H₂O і N₂ в струмені гелію. Синтезовані сполуки аналізували на вміст нікелю методом атомно-абсорбційної спектроскопії.

Мас-спектрометрія. Мас-спектри електронного удару (EI) записували на приладі Finnigan TSQ 700.

Електронна спектроскопія. Спектри дифузного відбиття (СДВ) полікристалічних зразків в УФ та видимому діапазоні були записані на спектрометрі Varian 5000 та Specord M40. Інтенсивність вимірювали відносно MgO [4].

ЯМР-спектроскопія. Спектри ЯМР на ядрах ¹H, ¹³C та ³¹P при їх природному вмісті реєстрували при 293 К на імпульсному радіоспектрометрі Bruker AC-400 (¹H: 400.13 МГц, ¹³C: 75.43 МГц). Для запису спектрів використовували розчини сполук в DMSO-d₆, внутрішній стандарт – TMS. Хімічні зсуви вимірювали в шкалі δ.

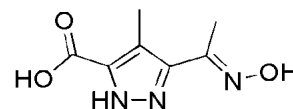
ІЧ-спектроскопія. ІЧ-спектри одержаних сполук записували на спектрометрах Perkin-Elmer 180 (200–4000 см⁻¹) та UR-20 в області 4000–400 см⁻¹ у таблетках KBr. Віднесення коливальних частот виконувалось на основі загальноприйнятих довідників [3; 5; 1], а також порівнянням одержаних спектрів зі спектрами еталонних зразків або споріднених сполук [9].

Кріомагнетохімічні вимірювання. Магнітну сприйнятливості дрібнокристалічних зразків вимірювали в інтервалі температур 1,7–300 К на автоматичному магнетометрі Quantum Design MPMS-5 SQUID при напруженості зовнішнього поля 0,2 та 0,5 Т з градієнтом 10 Т·м⁻¹. Точність вимірювання температури складала ±0,1 К, магнітної сприйнятливості ±1·10⁻⁷ см³·г⁻¹. Перед вимірюванням зразки ретельно розтирали у порошок. При перерахунку масових на молярні сприйнятливості враховували поправки на діамagnetизм (константи Паскаля [7]) та температурно-незалежний парамагнетизм іонів 3d-металів.

Рентгеноструктурний аналіз (РСТА). Рентгеноструктурний аналіз проводили на автоматичному дифрактометрі Kappa CCD AD4 методом ψ-сканування на MoK_α-випромінюванні при температурі 120 К. Структури були розшифровані прямим методом з використанням програми SHELXS-97 [11] і уточнені в анізотропному наближенні для неводневих атомів за допомогою програми SHELXL-97 [12].

Результати та їх обговорення. Синтез 3-[(1E)-N-гідроксиетанімідоіл]-4-метил-1Н-піразол-5-карбонової кислоти (PzOxCA): 3-Ацетил-4-метил-1Н-піразол-5-

карбонову кислоту [10] (3 г, 0,018 моль), NH₂OH·HCl (1,86 г, 0,027 моль), CH₃COONa (2,80 г, 0,027 моль) розчиняли у воді (50 мл). Отриманий розчин перемішували протягом двох годин, а потім доводили до pH ≈ 4 соляною кислотою до початку випадання білого осаду. Отриманий продукт залишали на холоді на 10-12 годин. Після цього осад відфільтровували та сушили у вакуумі (схема 1). Вихід – 67 %. T_{топ.} = 220 °C. Елементний аналіз: знайдено(%) C 45,23; H 5,36; N 22,44; розраховано(%) C 45,90; H 4,95; N 22,94. EI-MS: m/z (%): 182 [M-H]⁺, 75 %. ІЧ (см⁻¹): δ_{CH₃напл.} 780, 970, 1000; δ_{CH₃пл.} 1100, 1180; ν_{NO} 1005; δ_{CH₃} 1260; δ_{OH} 1400; ν_{CN} 1690; ν_{CO} 1590. ¹H ЯМР (500 MHz, DMSO-d₆): δ = 2.13 (s, 3H, CH₃), 2.34 (s, 3H, CH₃Pz), 11.08 (br, 1H, NOH). ¹³C ЯМР (500 MHz, DMSO-d₆): δ = 29.9 (CH₃Pz); 30.6 (CH₃ket.); 121.1; 125.6; 129.2 (3C_{Pz}).



Ліганд 3-[(1E)-N-гідроксиетанімідоіл]-4-метил-1Н-піразол-5-карбонової кислоти (PzOxCA).

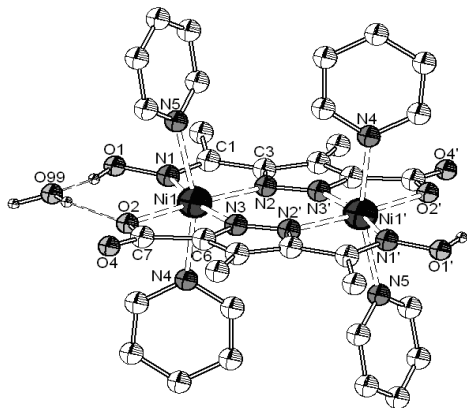
Синтез [Ni₂(PzOxCA-2H)₂(Py)₄]·2H₂O: до розчину 0,25 ммоль (0,0458 г) PzOxCA в 2,5 мл ДМФА додавали розчин 0,25 ммоль (0,0457 г) гексагідрату нітрату нікелю(II) в 2,5 мл води і перемішували протягом п'яти хвилин. Утворений зелений розчин фільтрували, після чого залишали кристалізуватися із пари піридину при кімнатній температурі. Через два дні утворювалися кристали фіалкового кольору, які відфільтровували, промивали ацетоном і висушували. Кристали не розчинні у воді чи жодному з використаних органічних розчинників. Вихід 92 %. – Аналіз: знайдено (%) C 39,22; H 3,36; N 19,49; Ni 14,13; розраховано (%) C 39,75; H 3,81; N 19,87; Ni 13,88.

При стоянні на повітрі кристали втрачають молекули піридину, перетворюючись на жовтий порошок. Координація оксимної групи ліганду через атом нітрогену в даній сполуці була встановлена ІЧ-спектроскопічно за зсувом смуг поглинання при 1653 (ν_{C=N}) в низькочастотну та 1022 см⁻¹ (ν_{N=O}) в високочастотну область (ν=37, 17 см⁻¹, відповідно) у порівнянні зі спектром вільного ліганду. Смука при 1577 см⁻¹ може бути віднесена до валентних коливань ν_{asCOO}⁻ координованої карбоксильної групи. Плоскоквадратне оточення атомів нікелю було підтверджене положенням смуг поглинання в СДВ (ν₁ смука при 23200 см⁻¹; друга більш інтенсивна смука (ν₂), яка обумовлена переносом заряду, проявляється при 27000 см⁻¹) [11].

Згідно з результатами РСТА, кристали [Ni₂(PzOxCA-2H)₂(Py)₄]·2H₂O складаються з біядерних нейтральних комплексних молекул [Ni₂(PzOxCA-2H)₂(Py)₄] та сольватних молекул води. Вибрані довжини зв'язків та величини валентних кутів наведені в таблиці. Комплексна частка є центросиметричним димером, причому центр інверсії знаходиться на середині відрізка, що з'єднує два атоми нікелю(II) (мал.). Відстань Ni(1)···Ni(1') (1,5–x, 0,5–y, 1–z) складає 4,065 Å. Комплексна частка містить два залишки двічі депротонованих лігандів і два йони нікелю(II), що умовно лежать в одній площині. Слід зазначити, що сполука утворюється у слабколожному середовищі, тому депротонуються тільки атом нітрогену піразольного кільця та карбоксильна група, в той час як оксимна група залишається протонованою.

Атоми нікелю(II) координовані трьома атомами нітрогену PzOxCA (два з яких належать піразольним кільцям двох різних лігандів [Ni–N = 2,005(4) – 2,021(4) Å], а третій – оксимній групі першого ліганду [Ni–N =

2,188(4) Å)) та атомом кисню карбоксильної групи другого ліганду [Ni–O = 2,124(3) Å]. До викривленої октаедричної координації атомів нікелю доповнюють два атоми нітрогену піридинових кілець [Ni–N = 2,103(4) – 2,183(3) Å].



Мал. Будова комплексної часточки в структурі [Ni₂(PzOxCA-2H)₂Py₄]·2H₂O.

Центральний атом утворює з лігандами, розташованими у транс-положенні по відношенню один до одного,

два п'ятичленні хелатні цикли: перший – у випадку координації через атом кисню карбоксильної групи [Ni(1)–O(2)–C(7)–C(6)–N(3)], другий – у випадку координації через атом нітрогену оксимної групи [Ni(1)–N(1)–C(1)–C(3)–N(2)]. За рахунок місткової функції піразольних кілець лігандів у комплексі утворюється шести-членний біметальний цикл за участю двох атомів нікелю(II) та чотирьох піразольних атомів нітрогену.

Плоска структура комплексу стабілізована водневими зв'язками за участю молекули води між атомами кисню карбоксильної групи першого ліганду [O(99)–H(99A) 0,84 Å, H(99A)···O(2) 1,82 Å, O(99)–H(99A)···O(2) 2,644(2) Å, 167,2°] та гідроксилом оксимної групи другого [O(1)–H(1O) 0,92 Å, H(1O)···O(99) 1,91 Å, O(1)–H(1O)···O(99) 2,750(2) Å, 150,7°], завдяки чому утворюється семи-членний псевдохелатний цикл [Ni(1)–O(2)–H(99O)–O(99)–H(1O)–O(1)–N(1)]. За літературними даними для карбонових кислот d(O–H···O) = 2,63–3,20 Å, для оксимів d(O–H···O) = 2,58–3,20 Å [2], що узгоджується з одержаними величинами. Таким чином, можна вважати, що комплекс складається з дев'яти конденсованих циклів: одного шести-членного, шести п'ятичленних і двох семи-членних псевдохелатних. Слід зазначити, що атоми нікелю(II) майже не виходять із середньоквадратичної площини комплексу.

Таблиця

Довжини зв'язків (Å) та валентні кути (°) у структурі [Ni₂(PzOxCA-2H)₂Py₄]·2H₂O

Ni(1)–O(2)	2,124(3)	Ni(1)–N(5)	2,103(4)
Ni(1)–N(1)	2,188(4)	Ni(1)···Ni(1')	4,114
Ni(1)–N(2)	2,005(4)	O(3)–N(5)	1,395(2)
Ni(1)–N(3)	2,021(4)	N(3)–N(4)	4,065(2)
Ni(1)–N(4)	2,183(3)		
O(2)–Ni(1)–N(1)	113,21(14)	N(1)–Ni(1)–N(5)	87,67(15)
O(2)–Ni(1)–N(2)	171,63(14)	N(2)–Ni(1)–N(3)	94,29(15)
O(2)–Ni(1)–N(3)	77,35(14)	N(2)–Ni(1)–N(4)	94,38(16)
O(2)–Ni(1)–N(4)	87,03(17)	N(2)–Ni(1)–N(5)	93,89(16)
O(2)–Ni(1)–N(5)	86,28(15)	N(3)–Ni(1)–N(4)	96,68(15)
N(1)–Ni(1)–N(2)	75,15(15)	N(3)–Ni(1)–N(5)	92,99(15)
N(1)–Ni(1)–N(3)	169,44(15)	N(4)–Ni(1)–N(5)	166,75(15)
N(1)–Ni(1)–N(4)	84,48(15)		

Операції симетрії для еквівалентних атомів: –x+3/2, –y+1/2, –z+1.

Для комплексу дослідження температурної залежності магнітної сприйнятливості (χ_M) було проведено в діапазоні температур 1,7 – 300 К. графік залежності ефективного магнітного моменту від температури наведено на рис. При кімнатній температурі значення ефективного магнітного моменту становить 4,07 М.Б., що знаходиться у відповідності із розрахованим для двох іонів нікелю(II), що не взаємодіють (3,80 М.Б.). При зниженні температури до 85 К $\mu_{\text{еф}}$ повільно спадає до 3,47 М.Б., і при температурах нижче 75 К зменшується більш різко, досягаючи величини 0,47 М.Б. при 2 К, що свідчить про наявність антиферомагнітного обміну між металічними центрами.

Експериментальні дані були апроксимовані, використовуючи процедуру наближення згідно спінгамільтоніану Гейзенберга-Дірака-ван-Флека для ізо-тропних обмінних взаємодій та Зееманівського розщеплення (рівняння 1) [7].

$$\hat{H} = -2J_1 \hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2 + g\mu_B(\hat{S}_1 + \hat{S}_2)B \quad (1)$$

Внесок парамагнітних домішок (ρ) зі спіном $S = N/2$ та температурно-незалежний парамагнетизм (TIP) було включено згідно рівнянню 2.

$$\chi = (1 - \rho) \chi + \rho \chi_{\text{mono}} + \text{TIP} \quad (2)$$

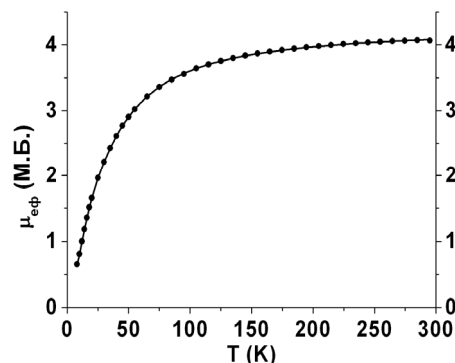


Рис. Температурна залежність ефективного магнітного моменту для комплексу (на два йони нікелю) для експериментальних та розрахованих даних при 5000 Гс. Експериментальні точки – •, розраховані величини представлені суцільною лінією.

Найкраще узгодження експериментальних та розрахованих даних було досягнуто для $J = -15,23 \text{ см}^{-1}$, $g = 2,175$, $\rho = 3,9 \%$ та $R = 4,36 \cdot 10^{-3}$. Значення обмінного параметру J близьке до одержаних для інших динікелевих(II) комплексів з піразолатними містками [6].

Висновок. Розроблено методику синтезу та виділено біядерний комплекс нікелю(II) з новим піразолатним лігандом. На основі фізико-хімічних та спектральних досліджень встановлено склад комплексу та спосіб координації ліганду, методом рентгеноструктурного аналізу визначено будову координаційної сполуки. Показано, що комплекс має молекулярну будову з плоскочватратним оточенням центральних атомів лігандами, які утворюють з металом п'яти- та шестичленні хелатні цикли; оксимна група координується через атом нітрогену. Дослідження кріомагнітної поведінки біядерного комплексу в інтервалі температур 1,7–300 К засвідчило присутність сильного антиферромагнітного обміну між іонами металів, що обумовлено ефективною передачею взаємодії по механізму надобміну через місткові оксимні групи та π -орбітальні системи піразольних кілець.

УДК : 543.4:543.544

А. Моторіна, асп., О. Наджафова, канд. хім. наук, М. Мазьєр, наук. співроб.

СОРЕБЦІЯ ФОСФОРОВІСНИХ ПОХІДНИХ ЦІАНИНОВИХ БАРВНИКІВ ПЛІВКОВИМИ ПОКРИТТЯМИ НА ОСНОВІ ДІОКСИДУ СІЛІЦІЮ ТА КАТІОНООБМІННИХ ПОЛІЕЛЕКТРОЛІТІВ

Показана можливість модифікації поверхні композитних плівок на основі SiO_2 , та катіонообмінних поліелектролітів діоксіазафосфокановими похідними ціанінових барвників. Встановлені оптимальні умови іммобілізації барвників та продемонстрована перспективність подальшого застосування модифікованих плівок для сорбційно-люмінесцентного визначення іонів лужно-земельних металів на прикладі Кальцію.

It was demonstrated the possibility of modification of the composite films based on silica and cation-exchange polyelectrolytes with dioxyazaphosphocane derivatives of cyanine dyes. Optimal conditions of the dyes immobilization were found. The modified films were shown to be perspective for sorption-luminescent determination of alkaline-earth metal ions i.e. Calcium.

Вступ. Розробка чутливих елементів хімічних сенсорів для визначення іонів біологічно-активних металів *in-vivo*, зокрема Кальцію на рівні 10^{-6} – 10^{-7} моль/л, є важливим науковим завданням, оскільки зміна концентрації внутрішньоклітинного вільного Ca^{2+} , як первинного меседжеру, є сигналом для активації або інгібування ферментів, що у свою чергу регулюють метаболізм, скорочувальну та секреторну активності, клітинний ріст [1, с. 296]. Одними з реагентів, що застосовуються в люмінесцентних сенсорах для визначення даного елементу є флуоресцентні іонофори [8, 5]. Втім, недостатня чутливість одних [5] та висока ціна інших принципово звужують коло реагентів, що можуть бути використані для визначення іонів Кальцію на необхідному рівні концентрацій. Флуоресцентні органічні барвники ціанінового ряду відіграють на сьогоднішній день значну роль у розробці чутливих елементів оптичних сенсорів та фотосенсибілізаторів [6]. Нещодавно синтезовані похідні ціанінових барвників, що містять діоксіазафосфоканові та алкілкарбоксільні угруповання були запропоновані для люмінесцентного визначення Ca^{2+} у розчинах. Дані реагенти вигідно поєднують високі квантові виходи люмінісценції за рахунок жорсткого каркасу молекули барвника та досить міцне зв'язування з іонами металу [10, 11]. Недоліком запропонованого методу є необхідність застосування водно-органічних середовищ.

Альтернативним екобезпечним підходом є проведення реакції на поверхні сорбенту, одержаного за низькотемпературною золь-гель технологією [4]. Дана технологія знаходить широке застосування для синтезу твердих матриць чутливих елементів оптичних сенсорів [8, 7]. Так, зокрема, золь-гель модифіковані плівки та пластини оксиду силіцію з капсульованими молекулами ряду ціанінових барвників були застосовані як лазерні фільтри у нелінійній оптиці [14, 9]. Недоліком застосування ціанінових барвників в сенсорних технологіях є їх

1. Беллами, Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. – М., 1963.
2. Волков, А. Большой химический справочник. – М., 2005.
3. Гордон, А., Форд, Р. Спутник химика. – М., 1976.
4. Ливер, Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений // Под. ред. А.Ю. Цивадзе. – М., 1987.
5. Накамото, К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. – М., 1966.
6. Golze, C., Alfonsov, A., Klingeler, R., et al. Tuning the magnetic ground state of a tetranuclear nickel(II) molecular complex by high magnetic fields // Phys. Rev. – 2006. – Vol. 73. – P. 224403–224412.
7. Kahn, O. Molecular Magnetism. – New York, 1994.
8. Meyer, F., Demeshko, S., Leibel, G., et al. Structures and Magnetic Properties of Tetranuclear Nickel(II) Complexes with Unusual μ_3 -1,1,3 Azido Bridges. // Chem. Eur. J. – 2005. – №11. – P. 1518–1526.
9. Pouchert, Ch.J. The Aldrich Library of FT-IR Spectra. Edition 1 – 3. – Aldrich Chem. Comp. Inc. USA. 1985.
10. Sachse, A., Penkova, L., Noel, G., et al., Efficient Syntheses of Some Versatile 3,5-Bifunctional Pyrazole Building Blocks. // Synthesis. – 2008, in press.
11. Sheldrick, G.M. SHELXS-97, Program for Crystal Structure Solution, University of Göttingen, Germany, 1997.
12. Sheldrick, G.M. SHELXL-97, Program for Crystal Structure Refinement, University of Göttingen, Germany, 1997.

Надійшла до редколегії 10.02.08

низька фотостабільність. Одним зі шляхів підвищення стійкості молекули до окиснення та збереження її хромофорних властивостей є варіювання природи замісників в молекулі ціанінового барвника [9]. Золь-гель технологія дозволяє підвищити стійкість молекул на поверхні шляхом спрямованого синтезу сорбенту, що проявлятиме максимальну спорідненість до адсорбату та міцно утримуватиме його в своїй структурі. Керувати топографією поверхні таких сорбентів, можна шляхом введення структуруючих добавок-темплатів в золь діоксиду силіцію [12, 15, 3]. Раніше нами було показано, що добавки міцелярного розчину неіоногенної поверхнево-активної речовини (НПАР) на основі ефірів сорбітану (Tween 20) значно покращують сорбційні характеристики, механічну та хімічну стійкість плівок на основі оксиду силіцію. Катіонообмінні властивості таким плівкам надають поліелектроліти – полівінілсульфо кислота (ПВСК) та полістиролсульфо кислота (ПССК) [3].

Метою даної роботи була оптимізація умов одержання плівкових покриттів на основі діоксиду силіцію, за золь-гель технологією у присутності НПАР Tween 20 та суміші ПВСК і ПССК за сорбцією похідних ціанінових барвників та подальше застосування модифікованих композитних плівок для сорбційно-спектроскопічного визначення іонів Кальцію.

Об'єкти та методи досліджень. У роботі використовували: бідистильовану воду; тетраетоксисилан (ТЕОС) "Aldrich"; вихідні розчини N,N' -дікарбоксіалкілтіакарбоціанінів з брутто формулою $\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{N}_2\text{S}_2\text{I}$ (реагент №1) та брутто формулою $\text{C}_{37}\text{H}_{41}\text{O}_8\text{N}_4\text{S}_2\text{P}_2\text{I}$ (реагент №2), а також їх діоксіазафосфоканові похідні, брутто формула $\text{C}_{41}\text{H}_{57}\text{O}_8\text{N}_4\text{S}_2\text{P}_2\text{I}$ (реагент №3) [11]. Як поліелектроліти використовували 4 %-ні розчини ПВСК та ПССК "Aldrich" (суміш в об'ємному співвідношенні ПВСК : ПССК = 2 : 1). Як НПАР використовували адукт монолаурата сорбітану Tween 20 (Merck). Для ство-

рення необхідного рН використовували стандартні фтала-тний (рН 4,01) та боратний (рН 9,18) буфери.

Спектри поглинання та оптичну густину розчинів та композитних плівок, модифікованих барвниками, вимірювали на спектрофотометрі СФ - 46, кислотність розчинів контролювали рН - метром "Иономер И -130"

Методики експерименту. Плівки на основі SiO_2 одержували за золь-гель технологією у присутності Tween 20 та суміші ПВСК і ПССК, застосовуючи кислотний гідроліз ТЕОС. Золь наносили на покривні скельця, розміром 2,5х2,5 см за процедурою "spin-coating" [4]. Золь на поверхні висушували протягом 10 – 12 год на повітрі і отримували тонкі прозорі плівки (SiO_2 -ПЕ), які перед використанням витримували у суміші вода : етанол = 3 : 7 (об'ємні співвідношення) для видалення НПАР та незв'язаного поліелектроліту.

Імобілізацію барвників на SiO_2 -ПЕ проводили з водних розчинів. Скло з нанесеною плівкою занурювали на 30 - 40 хв у 5 мл $2,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л водного розчину барвника при рН 4 – 9, що створювали відповідними буферами. Далі скло з плівкою виймали, висушували на повітрі та вимірювали його оптичну густину, використовуючи як порівняння немодифіковане скло.

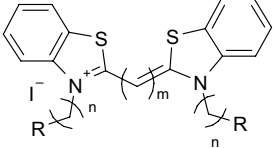
Результати та їх обговорення. Порівняння спектрів поглинання водних розчинів реагентів №1,2,3 та плівок SiO_2 -ПЕ, після контакту з водними розчинами цих реагентів показало, що барвники помітно сорбу-

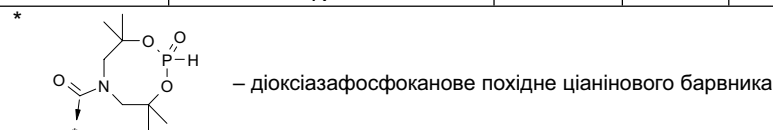
ються плівками, при чому максимуми поглинання барвників на поверхні плівок є ідентичними зі спектрами їх розчинів і співпадають з літературними даними (табл.) [11]. Плівки без ПЕ сорбують реагенти у 3 – 5 разів менш інтенсивно, що підтверджує високий вклад іонообмінного механізму у сорбцію. Встановлено, що помітний вплив на сорбцію реагентів має кислотність середовища. Для реагенту №1 найбільша сорбція спостерігається в слабо-кислому середовищі при рН 4, а для реагенту №2 в діапазоні рН 4 - 6. Зменшення сорбції при підвищенні рН може бути викликане дисоціацією карбоксильних груп, а внаслідок цього, компенсацією позитивного заряду на атомі Нітрогену ціанінової групи барвника. Також, зменшення сорбції досліджуваних барвників може бути спричинене конформаційними змінами у структурі їх молекул [2, с. 696]. Для реагенту №3 інтенсивна сорбція спостерігалась при рН 6 - 9. Встановлено, що рівновага сорбції реагенту №2 плівками SiO_2 -ПЕ встановлюється за 35 – 40 хв, а реагенту №3 - за 50 – 60 хв.

міцність закріплення реагентів на поверхні перевірялась за їх вимиванням буферними розчинами в діапазоні рН 4 - 9. Для реагентів №1,2 спостерігалось достатньо інтенсивне вимивання з покриттів SiO_2 -ПЕ при всіх досліджуваних значеннях рН, тоді як найбільш міцно на поверхні утримувався реагент №3 при рН 6.

Таблиця

Деякі характеристики алкілкарбоксильних та діоксіазафосфоканових похідних ціанінових барвників на поверхні SiO_2 -ПЕ

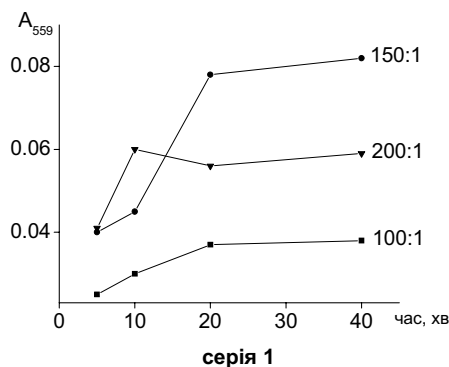
№ реагенту	Формули реагентів	λ_{max} , нм	$A_{\lambda_{\text{max}}}$	Оптимальне рН _{сор-бції}	Максимальна ємність SiO_2 -ПЕ, за барвниками, мкмоль/г
1		555	0,060	4	-
2	$m = 3, n = 2, R = \text{COOH}$	555	0,065	4-6	4
3	$m = 3, n = 2, R = *$	559	0,110	6-9	2,8



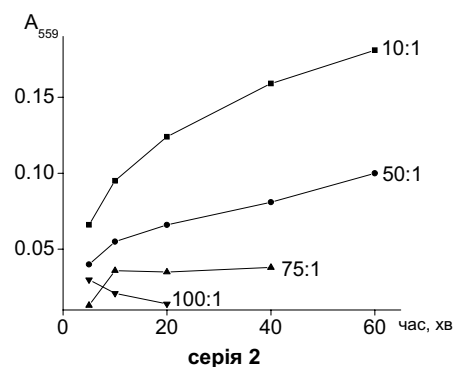
Отже, за результатами проведених досліджень встановлено, що реагент №3 (діоксіазафосфоканове похідне ціанінового барвника) найміцніше закріплюється у плівці. Для даного реагенту були оптимізовані умови синтезу плівок SiO_2 -ПЕ з метою досягнення максимальної кількості сорбованого барвника та його найміцнішого закріплення у плівці.

З цією метою було синтезовано дві серії плівок, що відрізнялися вмістом Tween 20 в золі SiO_2 та умовами попередньої підготовки. Плівки SiO_2 -ПЕ, що містили відносно невисокі концентрації Tween 20, молярні співвідношення ТЕОС : НПАР = 100 : 1+200 : 1 (серія 1) Плівки, одержані із золю, що містив високі концентрації Tween 20, молярні співвідношення ТЕОС : НПАР = 10 : 1+100 : 1 (серія 2). Оскільки плівки з високим вмістом Tween 20 руйнувались після обробки сумішшю спирт-вода, то для забезпечення стійкості перед видаленням НПАР їх додатково прогрівали у печі при 70 °С протягом 40 хв. На рис наведено залежність оптичних густин плівок SiO_2 -ПЕ від часу контакту з розчином реагенту №3.

Наведеній залежності для зразків серії 2 спостерігається зростання інтенсивності забарвлення плівок SiO_2 -ПЕ після контакту з розчином реагенту №3 при збільшенні концентрації Tween 20 у золі. Це може бути викликане збільшенням питомої площі поверхні синтезованої плівки, а також більшою кількістю молекул НПАР, що залишаються в порах після обробки сумішшю спирт-вода, і проявляють спорідненість до молекул барвника [3]. Для плівок цієї серії спостерігається значне вимивання реагенту з поверхні SiO_2 -ПЕ після контакту з буферними розчинами. Для зразків, що додатково не прогрівали (серія 1) спостерігається достатньо інтенсивна сорбція барвника та його незначне вимивання після контакту з досліджуваними буферними розчинами. Найбільш інтенсивна сорбція барвника спостерігалась для плівок SiO_2 -ПЕ, одержаними з золю при молярному співвідношенні ТЕОС : Tween 20 – 150 : 1, тому покриття даного типу були вибрані як найбільш оптимальні для подальших досліджень.



серія 1

Рис. Залежність оптичної густини плівок SiO₂-ПЕ, від часу контакту з 2,5·10⁻⁴ моль/дм³ водним розчином реагенту №3 (pH 6)

серія 2

Для плівок SiO₂-ПЕ з молярним співвідношенням ТЕОС : Tween 20 = 150 : 1, за оптимальних умов закріплення барвників були отримані ізотерми сорбції алкілкарбоксильних та діоксіязафосфоканових похідних ціанінових барвників (реагенти №2 та 3). Ізотерми сорбції можуть бути віднесені до S₃ – типу, максимальна ємність плівки SiO₂-ПЕ за моношарами досліджених реагентів наведена у таблиці. Ємність плівки SiO₂-ПЕ за реагентом №2 є більшою, ніж за реагентом №3, що можна пояснити суттєвими відмінностями у розмірах молекул барвників – алкілкарбоксильний фрагмент є менш об'ємним за діоксіязафосфокановий. В той же час інтенсивне вимивання реагенту №2 з плівки обмежує його подальше застосування.

Досліджена взаємодія одержаних плівок SiO₂-ПЕ-барвник з іонами Ca²⁺ та іншими лужно-земельними металами. У спектрі поглинання реагенту №3 на поверхні SiO₂-ПЕ після контакту з водним розчином Ca²⁺ при pH 6 спостерігається незначне підвищення оптичної густини та батохромний зсув максимуму на 3 нм, що співпадає з літературними даними для водно-ацетонітрильних розчинів комплексу даного ціанінового барвника з Кальцієм [10]. Аналогічні зміни в спектрі поглинання барвника на поверхні SiO₂-ПЕ спостерігаються для іонів Mg²⁺ та Ba²⁺. Отже, синтезовані покриття SiO₂-ПЕ-реагент №3 можуть бути використані для визначення Ca²⁺, Mg²⁺ та Ba²⁺. Помітне зростання люмінесценції одержаних плівок після контакту зі зазначеними металами при їх опроміненні ртутною лампою свідчить про перспективність застосування методу люмінесценції для подальших досліджень.

Висновки. Таким чином, були оптимізовані умови синтезу плівок на основі SiO₂, НПАР Tween20 та поліелектролітів-катионообмінників і показана принципова можливість модифікації їх поверхні діоксіязафосфокановим похідним барвника ціанінового класу. Закладено

подальший напрямок застосування модифікованої плівки для сорбційно-спектроскопічного визначення іонів Кальцію та інших лужно-земельних металів.

"Дослідження виконані в рамках МНДО "Франко-Французьке об'єднання в галузі молекулярної Хімії".

1. Березов, Т.Т., Коровкин, Б.Ф. Биологическая химия. – М., 1998. 2. Коган, И.М. Химия красителей. – М., 1956. 3. Наджафова, О. Ю., Дроздова, М. В., Чурилова, И. В. Влияние поверхностно-активных веществ на сорбционные свойства композитных пленок на основе оксида силиция и органического катионообменника, полученных по золь-гель технологии // Укр. хим. журн. - 2007. - Т. 73, №4. - С. 98-102. 4. Brinker, C.I., Scherer, G.W. Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing. – San Diego Academic Press, 1990. 5. Citterio, D., Omagari, M., et al. Chromogenic betaine lariats for highly selective Calcium ion sensing in aqueous environment // Anal. Chem. Acta. - 2004. - Vol. 504. - P. 227-234. 6. Easwaran Arunkumar, Forbes, Ch. C., Smith, B.D. Improving the properties of organic dyes by molecular encapsulation // Eur.J.Org.Chem. - 2005. - P. 4051-4059. 7. Jerónimo, P.C.A., Araújo, A.N., et al. Optical sensors and biosensors based on sol-gel films // Talanta. - 2007, №72. - P. 13-27. 8. Jin, Ji, Rozenweig, Z. Fiber optic pH/Ca²⁺ fluorescence microsensor based on spectral processing of sensing signals // Anal. Chem. Acta - 1999. - Vol. 397. - P. 93-102. 9. Liqiu Wang, Xiaojun Peng, et al. New near-infrared indocyanines and their spectral properties in SiO₂ sol-gel // Dyes And Pigments. - 2004. - №61. - P. 103-107. 10. Mazieres, M. R., Duprant, C., et al. Synthesis and characterization of new phosphonate labeled cyanines // Dyes And Pigments. - 2007. - №74. - P. 404-409. 11. Mazieres, M. R., Wetz, F., et al. New phosphorus podands labeled by a cyanine probe: synthesis and fluorescence enhancement with cation complexation // Dyes And Pigments. - 2003. - №56. - P. 231-238. 12. Raman, N.K., Anderson, M.T., Brinker, C.J. Template-based approaches to the preparation of amorphous, nanoporous silicas // Chem. Mater. - 1996. - Vol. 5. - P. 1682-271. 13. Schulz-Ekloff, G., Wöhrle, D., et al. Chromophores in porous silicas and minerals: preparation and optical properties // Micropor. And Mesopor. Mater. - 2002. - №51. - P. 91-138. 14. Watanabe, T., Zhou, H.S., et al. Synthesis and nonlinear optical susceptibility of cyanine dye J-aggregate doped silica film // J.Of Sol-Gel Science And Technology. - 2000. - Vol. 19, №1-3. - P. 257-261. 15. Williford, R.E., Li, X.S., et al. Mechanical stability of templated mesoporous silica thin films // Micropor. And Mesopor. Mater. - 2005. - №85. - P. 260-266.

Надійшла до редколегії 10.02.08

УДК 541.49 + 536-23

В. Семенака, асп., В. Судавцова, д-р хім. наук, В. Кокозей, д-р хім. наук

ТЕРМІЧНА СТІЙКІСТЬ ГЕТЕРОМЕТАЛІЧНОГО КОМПЛЕКСУ [Zn₂Cr₂(NCS)₄(DEA)₂(HDEA)₂]-4DMCO

Досліджено термічну стійкість гетерометалічного комплексу [Zn₂Cr₂(NCS)₄(Dea)₂(HDea)₂]-4DMCO (H₂Dea = діетаноламін, DMCO = диметилсульфоксид) на повітрі та в атмосфері аргону. Показано, що термоліз на повітрі приводить до утворення суміші Cr₂O₃ та ZnCr₂O₄.

The thermal stability of the heterometallic complex [Zn₂Cr₂(NCS)₄(Dea)₂(HDea)₂]-4DMSO (H₂Dea = diethanolamine, DMSO = dimethylsulfoxide) in air and under argon atmosphere was studied. The thermolysis in air was shown to result in the formation of the mixture of Cr₂O₃ and ZnCr₂O₄.

Вступ. Гетерометалічні комплекси (ГМК) все більше привертають увагу своєю поліфункціональністю. Наприклад ГМК [Cu(en)₂ZnCl₄]-DMCO проявляє антифитовірусні [7] та антимікробні [8], а в полімерних компози-

тах – ще й фотопровідні властивості [2]. Раніше було показано, що шляхом термічного розкладу гетерометалічних комплексів перехідних металів можна одержувати високоефективні електродокаталізатори відновлення

© Семенака В., Судавцова В., Кокозей В., 2008

кисню для паливних елементів та хімічних джерел струму [5, 4]. Продовжуючи дослідження процесів термолізу ГМК ми вивчали термічну стійкість на повітрі та в атмосфері аргону гетерометалічного комплексу $[Zn_2Cr_2(NCS)_4(Dea)_2(HDea)_2] \cdot 4DMCO$ (HDea та Dea - моно- та дидепротоновані залишки діетаноламіну, ДМСО = диметилсульфоксид), одержаного за [3].

Методи дослідження. Неізотермічний розклад ГМК вивчали на дериватографі Q-1500 в програмованому режимі (швидкість нагрівання $5^\circ C/xв.$, маса зразку $\sim 0,1$ г, температурний інтервал $20-1000^\circ C$). Термоліз в атмосфері інертного газу вивчали на установці кафедри фізичної хімії Київського національного університету імені Тараса Шевченка (швидкість нагрівання $5^\circ C/xв.$, маса зразку $\sim 0,02$ г, температурний інтервал $30-850^\circ C$). Склад газоподібних продуктів термолізу визначали методом термодесорбції з мас-спектрометричним аналізом десорбованих часток (мас-спектрометр МХ-

1302, вакуум 10^{-6} Па, маса зразку ~ 1 мг). Ідентифікацію твердих продуктів піролізу проводили на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-3 з використанням $Cu-K_\alpha$ випромінювання.

Результати та їх обговорення. Процес термолізу ГМК в атмосфері аргону умовно можна поділити на три основні стадії (рис. а). Перша стадія ($90-190^\circ C$) починається із втрати ДМСО. Це свідчить, що молекули ДМСО некоординовані. В мас-спектрах десорбованих продуктів термолізу присутня одна основна частка $(CH_3)_2SO^+$. На другій стадії ($270 - 430^\circ C$) відбувається деструкція залишків діетаноламіну, що супроводжується інтенсивним утворенням часток NH_3^+ , NH_4^+ , CHN^+ , CH_2N^+ та $C_2H_4O^+$. Третя стадія ($430 - 850^\circ C$) характеризується незначною втратою маси за рахунок відщеплення залишків органічного ліганду та сильним зниженням інтенсивності виділення всіх часток, крім CH_2N^+ .

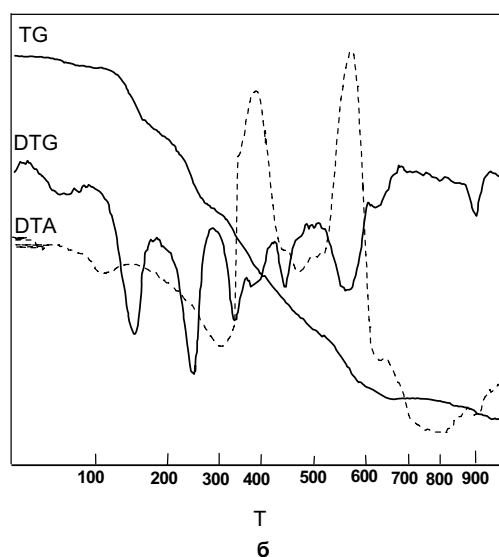
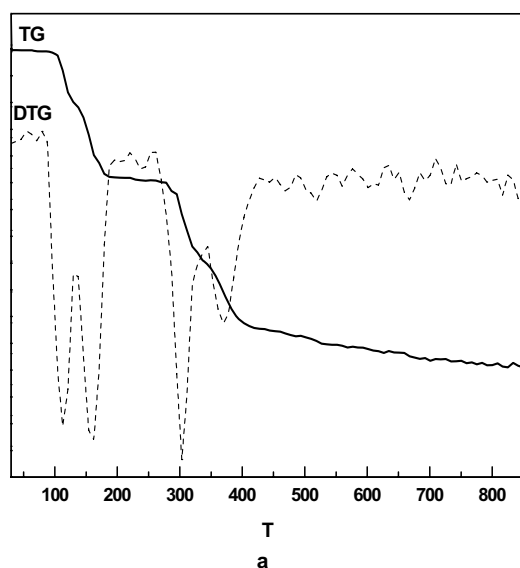


Рис. Дериватограми $[Zn_2Cr_2(NCS)_4(Dea)_2(HDea)_2] \cdot 4DMCO$ в атмосфері аргону (а) та на повітрі (б).

Процес термолізу ГМК на повітрі проходить дещо складніше (рис. б) і також може бути умовно поділений на три основні стадії: відщеплення молекул ДМСО; руйнування залишків діетаноламіну; деструкція тіоціанатних груп. Як видно з рисунку, відщеплення ДМСО відбувається ступінчасто і закінчується близько $270^\circ C$. При подальшому нагріванні до $420^\circ C$ відбувається відщеплення і деструкція залишків діетаноламіну, що також проходить в декілька стадій. Друга стадія термолізу супроводжується екзотермічним ефектом в області температур $310-420^\circ C$, який може бути обумовлений руйнуванням залишків діетаноламіну з утворенням оксиду хрому (III). Величина цього ефекту була оцінена за рівнянням [1]:

$$\Delta H = \frac{kS}{n_i}$$

де k – коефіцієнт теплообміну, S – площа піку на кривій ДТА, n_i – кількість моль вихідної речовини.

Значення коефіцієнту теплообміну k розраховували за даними дериватографічного дослідження $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$, яке було проведено при тих же умовах, що і для $[Zn_2Cr_2(NCS)_4(Dea)_2(HDea)_2] \cdot 4DMCO$. Розрахунки показали, що при $k = 0,64$ величина екзоефекту становить $-576,5$ кДж/моль. Термічний розклад комплексів перехідних металів з аміноспиртами може приводити до відновлення металу з утворенням металічного порошку. В даному випадку відновлення металу відсут-

не, про що свідчить значення стандартної ентальпії утворення оксиду хрому (III) з металічного хрому (-1140 кДж/моль) [4].

Після $420^\circ C$ починається деструкція тіоціанатних груп, що приводить до утворення суміші, яка, за результатами рентгенофазового аналізу, містить 47 % $ZnCr_2O_4$ та 53 % Cr_2O_3 . Третя стадія процесу перебігає з екзотермічним ефектом в області температур $460-640^\circ C$, який може бути обумовлений окисненням тіоціанатних груп та утворенням оксиду цинку. можна припустити, що деструкція тіоціанатних груп приводить до утворення сульфід цинку, який при взаємодії з киснем повітря перетворюється в оксид. Проймовірність такого процесу свідчать близькі значення другого екзотермічного ефекту ($-375,8$ кДж/моль) та стандартної ентальпії утворення оксиду цинку з його сульфідом ($-442,1$ кДж/моль) [6].

Висновки. Таким чином, термічний розклад $[Zn_2Cr_2(NCS)_4(Dea)_2(HDea)_2] \cdot 4DMCO$ на повітрі приводить до утворення суміші $ZnCr_2O_4$ та Cr_2O_3 , каталітичні властивості якої досліджуються. Співставлення результатів термолізу в атмосфері аргону та на повітрі показало, що до $270^\circ C$ вони корелюють між собою. При $T > 270^\circ C$ такої кореляції немає із-за присутності процесів окиснення.

1. Берг, Л.Г. Введение в термографию. – М.: "Наука", 1969. 2. Давиденко, Н.А., Козок, В.Н., Давиденко, И.И., Нестерова, О.В., Лопух, А.Н., Спицына, Н.Г., Лобач, А.С. Электро- и фотопроводимость полимерных композитов с гетерополимерными комплексами переходных металлов // Химическая физика. – 2007. – Т. 26, №7. С. 80-90.

3. Кокозей, В.М., Шевченко, Д.В., Нікітіна, В.М., Семенака, В.В. Пат. на корисну модель №23337, МПК C01G 1/00, C01G 37/00 (Україна). Спосіб прямого синтезу гетерометалічних комплексів хрому. – Опубл. 25.05.2007. – Бюл. №7. 4. Кублановський, В.С., Кокозей, В.М., Пірський, Ю.К., Шевченко, Д.В., Левчук, Я.М., Прокопчук, О.Л. Пат. №71308 А, МПК H01M 4/90, H01M 4/92 (Україна). Гетерометалічні комплекси $[M(II)(L)]_2[ZnCl_4]$ ($M(II) = Cu, Ni$; $L = 4,6,6$ -триметил-1,9-діаміно-3,7-діазанона-3-ен) як прекурсор для одержання електрокаталізаторів відновлення кисню. – Опубл. 15.11.2004. – Бюл. №11. 5. Кублановський, В.С., Кокозей, В.М., Пірський, Ю.К., Шевченко, Д.В., Петрусенко, С.Р., Левчук, Я.М., Прокопчук, О.Л. Пат. №71307 А, МПК H01M 4/90, H01M 4/92 (Україна). Гетерометалічний комплекс $[Co(L)Cl_2][Zn(DMFA)Cl_3]$ ($L = 4,6,6$ -триметил-1,9-діаміно-3,7-діазанона-

3-ен, ДМФА = диметилформамід) як прекурсор для одержання електрокаталізатора відновлення кисню. – Опубл. 15.11.2004. – Бюл. №11. 6. Кублашевський, О., Оллок, К.Б. Металлургическая термодимика / Пер. с англ. Под ред. д.х.н. Л.А. Шварцмана. – М., "Металлургия", 1982. 7. Скопенко, В.В., Бойко А.Л., Кокозей В.М., Поліщук, В.П., Прима, О.В., Петрусенко, С.Р., Будзанівська, І.Г. Пат. №48544 А, МПК C01G 1/00 (Україна). Хлоридний комплекс міді (II) та цинку (II) з етилендіаміном та диметилсульфоксидом, що виявляє антифібровірусну дію. – Опубл. 15.08.2002. – Бюл. №8. 8. Яворська, Н., Фурзікова, Т., Нестерова, О., Позур, В. Антимікробні властивості новосинтезованих гетеробіметалевих Cu/M ($M = Zn, Cd$) комплексів з етилендіаміном // Вісн. Київ. ун-ту ім. Т.Шевченка. Біологія. – 2006. – Т. 47-48. – С. 45-47

Надійшла до редколегії 22.02.08

УДК 547.759.4

О. Корольов, студ., З. Войтенко, д-р хім. наук, І. Левков, студ., Т. Єгорова, канд. хім. наук, О. Тузов, д-р хім. наук, О. Шишкін, д-р хім. наук, Р. Зубатюк, канд. хім. наук, Г. Паламарчук, канд. хім. наук

СИНТЕЗ ТА ВИВЧЕННЯ РЕАКЦІЙНОЇ ЗДАТНОСТІ ПОХІДНИХ ІЗОІНДОЛО[2,1-а]БЕНЗІМІДАЗОЛУ В УМОВАХ РЕАКЦІЙ ЦИКЛОПРИЄДНАННЯ

Вивченню взаємодії похідних ізоіндоло[2,1-а]бензімідазолу з малеїнімідами. Синтезовано ряд аддуктів, які було вивчено за допомогою спектроскопії ЯМР: 1H , ^{13}C та COSY, рентгеноструктурного дослідження.

Reaction of isoindolo[2,1-a]benzimidazoles with maleimides was studied. Obtained adducts were studied with NMR 1H , ^{13}C , and COSY spectroscopy techniques, X-Ray.

Вступ. При дослідженні взаємодії конденсованих ізоіндолів з дієнофілами були відкриті нові перегрупування [5; 6; 7]. Вивчення літературних даних, зокрема, результати робіт, які проведені на нашій кафедрі, показало, що в залежності від ступеня спряження ізоіндольного фрагменту з іншою частиною молекули кардинально змінюється напрямок реакції. Система ізоіндолобензімідазолу, в цьому плані, займає проміжне положення між делокалізованою загальною 18π -електронною системою та локалізованою 10π -електронною системою ізоіндольного фрагменту [2], що робить її дуже зручною для вивчення механізму і можливості зміни напрямку реакції, варіюючи умови реакції та вводячи нові замісники.

Об'єкти й методи дослідження. Вихідні сполуки **4a, 4b, 4c** одержані аналогічно до відомих методик [1; 3; 4]. Контроль перебігу реакції здійснюється методом тонкошарової хроматографії (ТШХ) з використанням пластинок Silufol UV-254, як елюент використана система гексан : етилацетат 1:2. Спектри ядерного магнітного резонансу (ЯМР) на ядрах 1H та ^{13}C виміряні на приладі Bruker з робочою частотою 400 МГц у різних дейтерованих розчинниках ($CDCl_3$, $DMSO-d_6$), внутрішній стандарт – тетраметилсилан (TMC).

Методика експерименту. 8-нітро-11H-ізоіндоло[2,1-а]бензімідазол **3a**. В круглодонній колбі на 25 мл розчиняють 3,86 г (0,025 моль) 4-нітро-1,2-фенілендіаміну та 4,95 г (2-бромометил)бензонітрилу (0,025 моль) в 5 мл ДМФА. Суміш нагрівають на масляній бані при 150 °C 3 години. Після охолодження з розчину випадають жовто-коричневі кристали. Осад відфільтровують, промивають ізопропанолом, сушать на повітрі. Вихід 5,1 г (67,7 %), $t_{пл}=288$ °C

5-метил-8-нітро-11H-ізоіндоло[2,1-а]бензімідазол-5-її метаносульфат **4a**. В круглодонній колбі на 25 мл суспендують 2,27 г (0,009 моль) 5-метил-8-нітро-11H-ізоіндоло[2,1-а]бензімідазолу у 2 мл диметилсульфату. Суміш нагрівають без розчинника при 140 °C на протязі 1 години. Осад відфільтровують, промивають діетиловим етером, сушать на повітрі. Вихід неочищеного продукту 3,21 г (95 %). При перекристалізації з ізопропілового спирту одержують 2,60 г (76 %) білих кристалів у вигляді призм, $t_{пл}=186$ °C.

Одержання аддуктів I типу. 203 мг (0,5 ммоль) 5-метил-8-нітро-11H-ізоіндоло[2,1-а]бензімідазол-5-її ізопропілсульфонату та 1 ммоль малеїніміду розчиня-

ють при кип'ятінні у 10 мл сухого метанолу та додають 0,1 мл (0,85 ммоль) триетиламіну. Утворений осад відфільтровують, промивають метанолом, перекристалізовують з ізопропанолу

Одержання аддуктів III типу. 405 мг (1 ммоль) 5-метил-8-нітро-11H-ізоіндоло[2,1-а]бензімідазол-5-її ізопропілсульфонату та 1 ммоль малеїніміду за кімнатної температури розчиняють у 10 мл суміші ацетону і метанолу (1:1) та додають 0,2 мл (1,7 ммоль) триетиламіну. Утворений осад відфільтровують, промивають метанолом, перекристалізовують з ізопропанолу.

Одержання аддуктів Міхаеля.

5-метил-8-нітро-11-[3-метил-1-феніл-2,5-діоксопіролідін]-11H-ізоіндоло[2,1-а]бензімідазол-5-її метаносульфат **6a**. 188 мг (0,5 ммоль) 5-метил-8-нітро-11H-ізоіндоло[2,1-а]бензімідазол-5-її метаносульфату та 93 мг (0,5 ммоль) 4-метил-N-фенілмалеїніміду розчиняють у 10 мл сухого метанолу, додають 0,1 мл (0,85 ммоль) триетиламіну. Через декілька хвилин випадає жовтий кристалічний осад. Його відфільтровують, кип'ятять з 10 мл метанолу, сушать на повітрі. Вихід 103 мг (37 %) $t_{пл}=210$ °C (з розкл.).

5-метил-8-нітро-11-[4-метил-1-феніл-2,5-діоксопіролідін]-ізоіндоло[2,1-а]бензімідазол **6b**. Фільтрат та метанольні витяжки після синтезу **6a** об'єднують та упарюють у вакуумі. Твердий залишок хроматографують на силікагелі у системі гексан:етилацетат (1:2), виділяють фракцію з $R_f=0.5$. Вихід 43 мг (19 %) $t_{пл}=237$ °C.

3a 1H ЯМР (400 МГц, $DMSO-d_6$): 5,36 м.д. (с., 2H, CH_2), 7,55-8,5 м.д. (м., 7H, Ar-H).

3b 1H ЯМР (400 МГц, $CDCl_3$): 3,88 м.д. (с., 3H, OCH_3), 5,01 м.д. (с., 2H, CH_2), 6,91-8,0 м.д. (м., 7H, Ar-H).

3c 1H ЯМР (400 МГц, $DMSO-d_6$): 5,26 м.д. (с., 2H, CH_2), 7,17-8,34 м.д. (м., 7H, Ar-H).

4a 1H ЯМР (400 МГц, $DMSO-d_6$): 3,33 м.д. (с., 3H, OCH_3), 4,44 м.д. (с., 3H, N- CH_3), 5,77 м.д. (с., 2H, CH_2), 7,79-9,09 м.д. (м., 7H, Ar-H).

5a 1H ЯМР (400 МГц, $CDCl_3$): 2,37 м.д. (д.д., $J_1=18.2$ Гц, $J_2=5.3$ Гц, 1H, H_c), 2,8 м.д. (д.д., $J_1=18.2$ Гц, $J_2=6.7$ Гц, 1H, H_c), 2,96 м.д. (д.д., $J_1=18.2$ Гц, $J_2=9.5$ Гц, 1H, H_b), 3,05 м.д. (д., $J=21.5$ Гц, 1H, H_a), 3,23 м.д. (д., $J=21.5$ Гц, 1H, H_a), 3,26 м.д. (д., $J=21.5$ Гц, 1H, H_b), 3,4 м.д. (д., $J=21.5$ Гц, 1H, H_a), 3,55 м.д. (д., $J=21.5$ Гц, 1H, H_b), 3,64 м.д. (с., 3H, N- CH_3), 3,73 м.д. (д., $J=21.5$ Гц, 1H, H_b), 3,95 м.д. (д., $J=21.5$ Гц, 1H, H_b), 4,06 м.д. (т., $J=8,1$ Гц, 1H, H_e), 4,16 м.д. (д.д., $J_1=6.7$, $J_2=9.5$

Гц, 1H, H_e), 4,25 м.д. (уш. с., 1H, H_e), 5,42 м.д. (уш. с., 1H, H_e), 6,79-8,54 м.д. (м., 17H, Ar-H).

5b ¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃): 2.19-2.41 м.д. (м., 6H, C₆H₄-CH₃), 2,44 м.д. (д.д., J₁=18.2 Гц, J₂=5.3 Гц, 1H, H_c), 2,88 м.д. (д.д., J₁=18.2 Гц, J₂=6.7 Гц, 1H, H_c), 3,04 м.д. (д.д., J₁=18.2 Гц, J₂=9.5 Гц, 1H, H_d), 3,15 м.д. (д., J=21.5 Гц, 1H, H_a), 3,32 м.д. (д., J=21.5 Гц, 1H, H_a), 3,36 м.д. (д., J=21.5 Гц, 1H, H_b), 3,49 (д., J=21.5 Гц, 1H, H_a), 3,61 м.д. 3,65 м.д. 3,74 м.д. 3,78 м.д. (с., 3H, N-CH₃), 3,82 м.д. (д., J=21.5 Гц, 1H, H_b), 4,03 м.д. (д., J=21.5 Гц, 1H, H_b), 4,14 (т., J=8,1 Гц, 1H, H_e), 4,25 м.д. (д.д., J₁=6.7, J₂=9.5 Гц, 1H, H_e), 4,34 м.д. (уш. с., 1H, H_e), 5,53 м.д. (уш. с., 1H, H_e), 6,47-8,59 м.д. (м., 17H, Ar-H).

5c ¹H ЯМР (400 МГц, DMSO-d₆): 2,41 м.д. (д.д., J₁=18.2 Гц, J₂=5.3 Гц, 1H, H_c), 2,92 м.д. (д.д., J₁=18.2 Гц, J₂=6.7 Гц, 1H, H_c), 3,05 м.д. (д.д., J₁=18.2 Гц, J₂=9.5 Гц, 1H, H_d), 3,18 м.д. (д., J=21.5 Гц, 1H, H_a), 3,36 м.д. (д., J=21.5 Гц, 1H, H_a), 3,41 м.д. (д., J=21.5 Гц, 1H, H_b), 3,56 м.д. (д., J=21.5 Гц, 1H, H_a), 3,71-3,89 м.д. (м., 9H, N-CH₃ та OCH₃), 4,05 м.д. (д., J=21.5 Гц, 1H, H_b), 4,16 м.д. (т., J=8,1 Гц, 1H, H_e), 4,27 м.д. (д.д., J₁=6.7, J₂=9.5 Гц, 1H, H_e), 4,38 м.д. (уш. с., 1H, H_e), 5,43 м.д. (уш. с., 1H, H_e), 6,25-8,71 м.д. (м., 17H, Ar-H).

6a ¹H ЯМР (400 МГц, DMSO-d₆): 1.69 м.д. (с., 3H, CH₃), 2.35 м.д. (д., J=18.2 Гц, 1H, CH₂), 2.74 м.д. (д., J=18.2 Гц, 1H, CH₂), 3,02 м.д. (с., 3H, N-CH₃), 3,19 м.д. (с., 3H, OCH₃), 5,13 м.д. (с., 1H, CH), 6.57-7.88 м.д. (м., 12H, Ar-H).

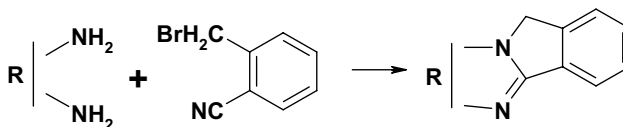
6b ¹H ЯМР (400 МГц, DMSO-d₆): 1,30 м.д. (д., J=7.3 Гц, 3H, CH₃), 3,72 м.д. (с., 3H, N-CH₃), 4,26 м.д. (д.д., J₁=7.3 Гц, J₂=2.2, 1H, CH), 7,32 м.д. (д., J=7.4 Гц, 2H, N-Ph), 7,39 м.д. (т., J=7.4 Гц, 1H, N-Ph), 7,42 м.д. (д., J=2.2 Гц, 1H, CH), 7,47 м.д. (т., J=7.4 Гц, 2H, N-Ph), 7,64-7,77 м.д. (м., 3H, Ar-H), 7,88 м.д. (д., J=9 Гц, 1H, Ar-H бензімідазолні), 8,00 м.д. (д., J=8 Гц, 1H, Ar-H), 8,25 м.д. (д.д., J₁=9 Гц, J₂=1.9 Гц, 1H, Ar-H бензімідазолні), 8,61 м.д. (д., J=1.9 Гц, 1H, Ar-H бензімідазолні).

7a ¹H ЯМР (400 МГц, DMSO-d₆): 3,74 м.д. (с., 3H, N-CH₃), 3,92 м.д. (д., J=2.3 Гц, 2H, CH₂ в малеїніміді), 7,31 м.д. (д., J=7.4 Гц, 1H, N-Ph), 7,38 м.д. (уш. с., 1H, C=C-H), 7,41 м.д. (д., J=7.4 Гц, 2H, N-Ph), 7,48 м.д. (т., J=7.4 Гц, 2H, N-Ph), 7,65-7,8 м.д. (м., 3H, Ar-H), 7,93 м.д. (д., J=9 Гц, 1H, Ar-H бензімідазолу), 7,99 м.д. (д., J=8.2 Гц, 1H, Ar-H), 8,27 м.д. (д.д., J₁=2.2 Гц, J₂=9 Гц, 1H, Ar-H бензімідазолу), 8,62 м.д. (д., J=2.2 Гц, 1H, Ar-H бензімідазолу); ¹³C ЯМР (DMSO-d₆): 32,4 м.д. (N-CH₃), 34,6 м.д. (CH₂), 112,2 м.д., 116,1 м.д., 118,9 м.д., 127,7 м.д., 128,2 м.д., 128,9 м.д., 129,5 м.д., 129,7 м.д., 130,1 м.д., 130,3 м.д., 131,0 м.д., 131,6 м.д., 131,9 м.д., 133,1 м.д., 134,5 м.д., 140,8 м.д., 142,2 м.д., 143,8 м.д., 156,3 м.д., 170,3 м.д. (C=O), 174,0 м.д. (C=O).

7b ¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃): 2,35 м.д. (с., 3H, C₆H₄-CH₃), 3,73 м.д. (д., J=2.3 Гц, 2H, CH₂ в малеїніміді), 3,75 м.д. (с., 3H, N-CH₃), 7,17 м.д. (д., J=8.3 Гц, 2H, N-C₆H₄), 7,24 м.д. (д., J=8.3 Гц, 2H, N-C₆H₄), 7,48 м.д. (д., J=9 Гц, 1H, Ar-H бензімідазолу), 7,55 м.д. (уш. с., 1H, C=C-H), 7,6 – 7,71 м.д. (м., 4H, Ar-H), 8,30 м.д. (д.д., J₁=2.2 Гц, J₂=9 Гц, 1H, Ar-H бензімідазолу), 8,73 м.д. (д., J=2.2 Гц, 1H, Ar-H бензімідазолу).

7c ¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃): 3,72 м.д. (д., J=2.3 Гц, 2H, CH₂ в малеїніміді), 3,74 м.д. (с., 3H, N-CH₃), 3,79 м.д. (с., 3H, OCH₃), 6,95 м.д. (д., J=8.9 Гц, 2H, N-C₆H₄), 7,21 м.д. (д., J=8.9 Гц, 2H, N-C₆H₄), 7,46 м.д. (д., J=9 Гц, 1H, Ar-H бензімідазолу), 7,57 м.д. (т., J=2.3 Гц, 1H, C=C-H), 7,59-7,73 м.д. (м., 4H, Ar-H), 8,29 м.д. (д.д., J₁=2.2 Гц, J₂=9 Гц, 1H, Ar-H бензімідазолу), 8,72 (д., J=2.2 Гц, 1H, Ar-H бензімідазолу).

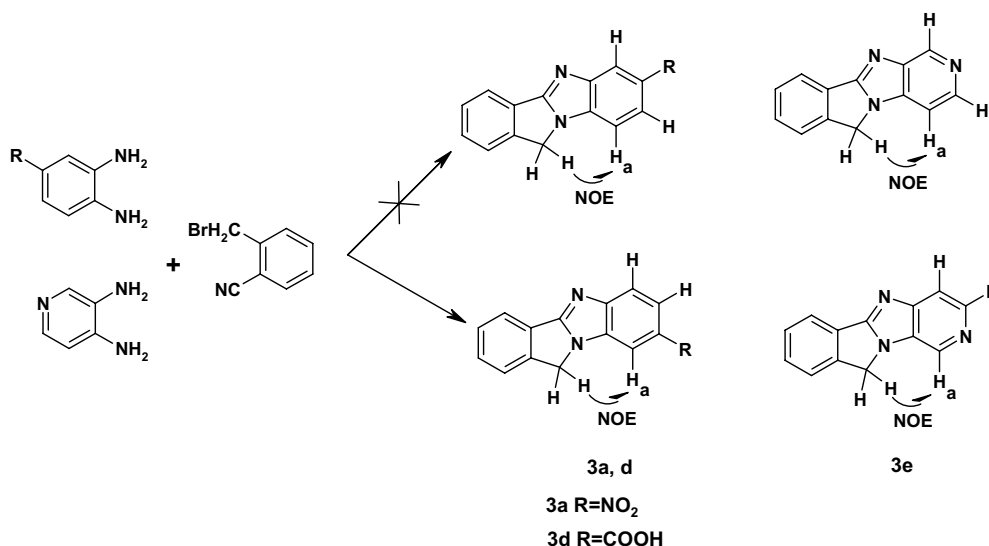
Обговорення результатів. Під час синтезу вихідних сполук постало питання: як впливатиме будова діаміну на селективність реакції? В попередніх дослідженнях [3] було показано, що 2-бромметилбензонітрил реагує з орто-діаминами з утворенням конденсованих похідних ізоіндолу:



У випадку симетричних діамінів можливий тільки один продукт конденсації. При введенні в реакцію діаміну несиметричної будови можливе утворення двох ізомерів.

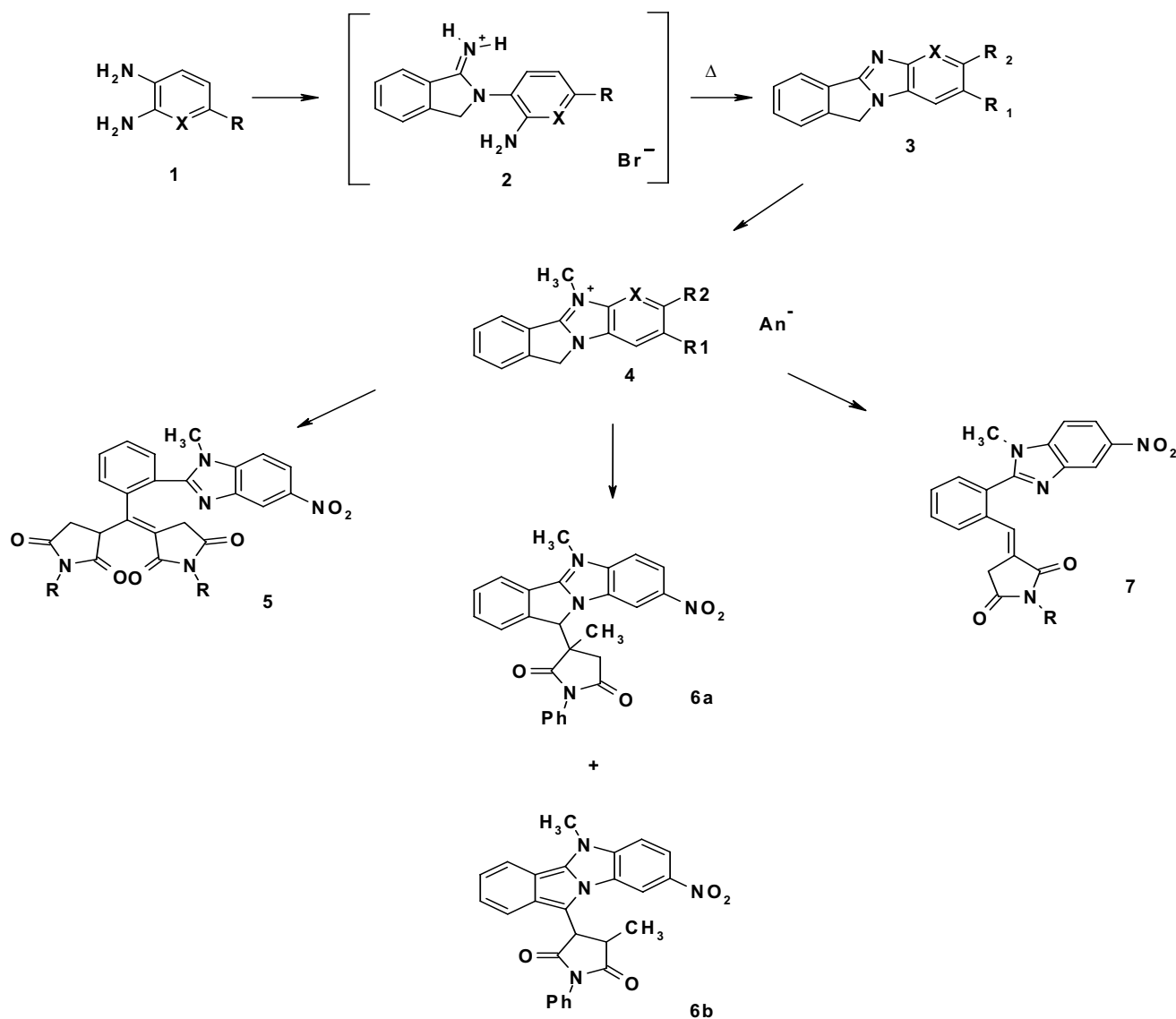
Нами було встановлено, що у випадку 3,4-діамінобензойної кислоти, 3,4-діамінонітробензолу та 3,4-діамінопіридину реакція проходить селективно з утворенням лише одного ізомеру зі структурою **3**. Це

було підтверджено даними ТШХ, ЯМР-спектроскопії та ядерного ефекту Оверхаузера (ЯЕО). При опроміненні зразка на частоті поглинання протонів метиленової групи (δ_{CH_2} =5.285 м.д.) ЯЕО спостерігався на синглеті протона H_a, просторова близькість якого з протонами метиленової групи підтверджує структуру **3**:



При одержанні вихідних сполук **3** також вдалось виділити проміжні продукти **2** $X=CH$, $R_1=H$, $R_2=NO_2$, які при введенні в реакцію утворюють ізоіндолобензімідазоли **3**. Серед продуктів цієї реакції було виявлено лише один з двох можливих ізомерів, що підтверджує запропонований механізм, за яким першочергової атаки зазнає більш нуклеофільна аміногрупа арилендіаміну **1**. При взаємодії заміщеного ізоіндолобензімідазолу **4a** з малеїнімідами утворюється, як і у незаміщеному аналозі, продукти перегрупування першого типу **5**. Початкові спроби виділити з реакційної суміші проміжні аддукти Міхаеля зазнали невдачі,

скоріш за все через високу швидкість взаємодії з наступним молекул малеїніміду. Для зменшення активності було запропоновано використати стерично утруднений дієнофіл. При введенні метальної групи у молекулу малеїніміду, вдалось виділити два ізомерних аддукти Міхаеля **6a**, **6b**. Підбираючи умови реакції, змінюючи співвідношення реагентів, температуру і розчинник вперше для азолоізоіндолів було виділено продукти перегрупування третього типу **7** [4], що підтвердило принципову можливість спрямовування напрямку реакції. Нижче наведено схему вказаних перетворень.



4a $X=CH$, $R_1=NO_2$, $R_2=H$ $An=MeOSO_3$, $i-PrOSO_3$, OTs

4b $X=N$, $R_1=H$, $R_2=H$, $An=ClO_4$

3a $X=CH$, $R_1=NO_2$, $R_2=H$

3b $X=CH$, $R_1=H$, $R_2=OMe$

3c $X=N$, $R_1=H$, $R_2=H$

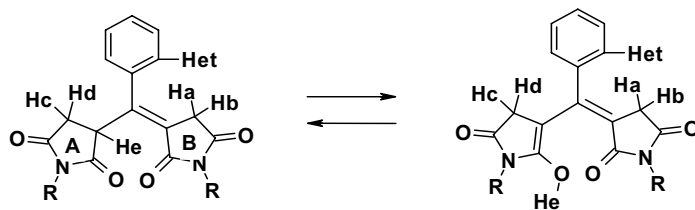
5,7a $R=Ph$

5,7b $R=p-CH_3C_6H_4$

5,7c $R=p-OCH_3C_6H_4$

Будова перегрупованих аддуктів підтверджувалась критеріями, встановленими у роботі [2]. Так для сполук **5** доказом будови є характерне значення 21.5-22 Гц гемінальної константи спіні-спінової взаємодії (KCCB)

між протонами H_a та H_b у кільці B , які проявляються у вигляді дублетів на ділянці 3.3 -3.8 м.ч. Повна розшифровка спектрів 1H ЯМР ускладнюється існуванням атропоізомерії та кето-єнольної таутомерії:



Для аддуктів Міхаєля характерною є область 2.4-4.5 м.ч., у якій проявляються протони піролідинового кільця (рис. 1). У сполуці **6a** CH_2 група проявляється у вигляді двох дублетів зі значенням КССВ $J=18.5$ Гц, наявність метиленової групи додатково підтверджується сигналом у аліфатичній області зі зворотною фазою, при

застосуванні методики DEPT. У сполуці **6b** протон сигнал CH груп у більш сильному полі спостерігається у вигляді квартету дублетів з $J_1=7.3$ Гц, $J_2=2.2$ Гц. Низьке значення віцинальної КССВ можливе через близький до 90° двохгранний кут $H-C-C-H$, що можливе у похідних циклопентану.

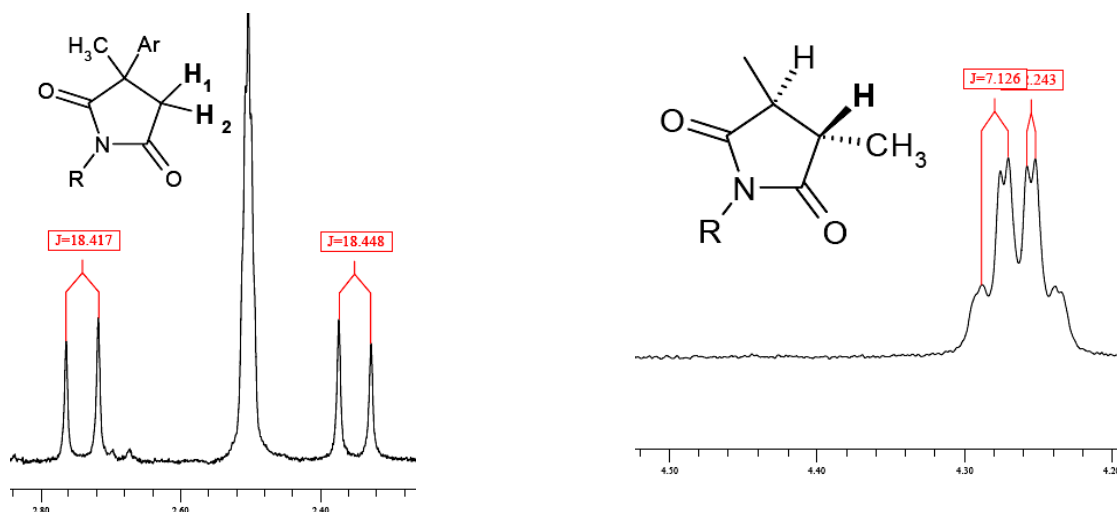


Рис. 1. Спектральні критерії, що дозволяють встановити структуру сполуки **6a** (ліворуч) та сполуки **6b** (праворуч).

Характерним критерієм для структури перегрупованих аддуктів *третього* типу є наявність транс-алілійної КССВ $J=2.3$ Гц. У випадку коли сигнал вільного протону перекривався з ароматичними протонами, існування спін-спінової взаємодії доведено експериментом COSY. Як свідчить експеримент ЯЕО, при опромі-

ненні протонів CH_2 групи спостерігався відгук одного з ароматичних протонів, що доводить саме *E* конфігурацію біля подвійного зв'язку.

Будову перегрупованого аддукту **5** було остаточно доведено за допомогою рентгеноструктурного дослідження (рис. 2).

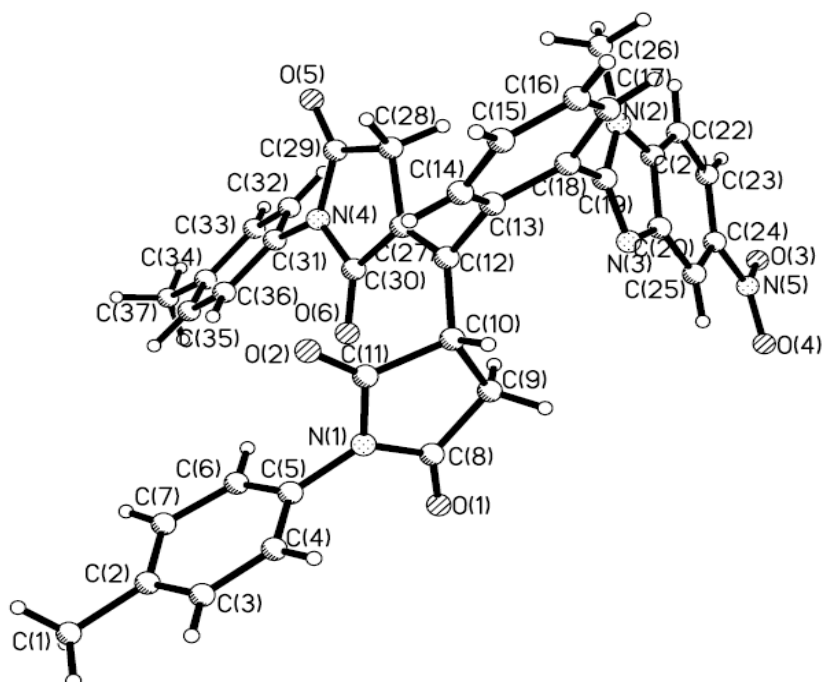


Рис. 2. Будова аддукту **5** за результатами рентгеноструктурного дослідження.

Висновки. Таким чином, синтезовано нові похідні ізоіндоло[2,1-а]бензімідазолу та його гетероаналогів, а саме 8-нітро-11*H*-ізоіндоло[2,1-а]бензімідазол, метаносульфат 5-метил-8-нітро-11*H*-ізоіндоло[2,1-а]бензімідазол-5-ію, 7-нітро-11*H*-ізоіндоло[2,1-а]бензімідазол, 6*H*-піридо[2',3':4,5]імідазо[2,1-а]ізоіндол, перхлорат 11-метил-6*H*-піридо[2',3':4,5]імідазо[2,1-а]ізоіндол-11-ію. Проведено реакції метаносульфату 5-метил-8-нітро-11*H*-ізоіндоло[2,1-а]бензімідазол-5-ію з малеїнімідами в присутності основи, та доведено, що утворюються продукти перегрупування *першого* типу 1-метил-5-нітро-2-(*E*)-[2'-(1-*R*-2,5-діоксопіролідинен)-2'-(1-*R*-2,5-діоксопіролідин)метил]-фенілбензімідазоли ($R=Ph$, $p-C_6H_4CH_3$, $p-C_6H_4OCH_3$). У випадку 2-метил-*N*-фенілмалеїніміду виділені і охарактеризовані проміжні продукти реакції перегрупування - 5-метил-8-нітро-11-[3-метил-1-феніл-2,5-діоксопіролідин]-11*H*-ізоіндоло[2,1-а]бензімідазол-5-ій метаносульфат та 5-метил-8-нітро-11-[4-метил-1-феніл-2,5-діоксопіролідин]-ізоіндоло[2,1-а]бензімідазол. Вперше для азоізоіндолів синтезовано продукти перегрупування *третього* типу 3-(*E*)-1-[2-(1-метил-1*H*-бензімідазо-2-іл)феніл]метиліден-1-*R*-2,5-піролідинію ($R=Ph$, $p-C_6H_4CH_3$, $p-C_6H_4OCH_3$). Доведена принципова можливість змінювати напрямок перегрупування введенням замісників та змінюючи умови реакції.

Було показано, що у випадку 3,4-діамінобензойної кислоти, 3,4-діамінонітробензолу та 3,4-діамінопіридину реакція проходить селективно з

утворенням лише одного ізомеру, будову якого встановлено за допомогою ЯЕО.

Було вивчено вплив нітрогруп у реакціях піридо[2,1-а]ізоіндолу з малеїнімідами. Показано, що реакція 7,9-динітро[2,1-а]ізоіндолу з малеїнімідами не йде за термічних умов (при варіації розчинника та температури). Знайдено, що за каталітичних умов в цій реакції утворюються адукти Міхаеля, доказ будови яких зроблено на основі сучасних спектральних методів таких як 1H ЯМР, ^{13}C , COSY.

1. Бабичев, Ф.С., Ковтуненко, В.А. Химия изоиндола. – К., 1983.
2. Войтенко, З.В. Нові перегрупування в реакції циклоприсоединення конденсованих по грані а ізоіндолів: стереохімічні особливості та проміжні продукти: дис. ... д-ра хім. наук – К., 2005.
3. Корнилов, М.Ю., Тылтин, А.К., Туров, А.В., Бабичев, Ф.С. Конденсация о-хлорметилбензонитрила с несимметричными диаминами // Укр. хим. журн. – 1975. – Т. 41, №4. – С. 390–393.
4. Lyaskovskyy, V.V., Voitenko, Z.V., Kovtunenka, V.A. 11*H*-isoindolo [2,1-*a*]benzimidazoles // Chem. Heterocycl. Compounds – 2007. – Vol. 43, №3. – P. 253–276.
5. Voitenko, Z.V., Pokholenko, O.A., Chkarov, O.O., Shishkin, O.V. Structure of the cycloaddition adducts of pyrido[2,1-*a*]isoindole with maleimide derivatives: X-ray diffraction analysis and 1H NMR variable temperature spectra // Eur. J. Org. Chem. – 2001. – Vol. 7. – P. 1401–1405.
6. Voitenko, Z.V., Pokholenko, O.A., Ilkun, O.T., Mazieres, M.R. Benzof[*j*]isoindole derivatives from cycloaddition reaction of 2,4-dimethylpyrimido[2,1-*a*]isoindole and maleimides // Compt. Rend. Chim. – 2006. – Vol. 9, №11–12. – P. 1482–1487.
7. Voitenko, Z.V., Samoilenko, V.P., Kovtunenka, V.A., Gurkevich, V.Yu. Cycloaddition in condensed isoindoles 1. Preparation of 2-aryl-3-methyl-4-oxo-3,4-dihydroquinazoline. // Chem. Heterocycl. Compounds – 1999. – Vol. 35, №5. – P. 600–607.

Надійшла до редколегії 27.02.08

УДК 541. 128. 13

В. Яцимирський, д-р хім. наук, В. Лісняк, канд. хім. наук,
Т. Кіндер, асп., О. Болдирєва, канд. хім. наук

ВПЛИВ Pt ТА Cs^+ НА СТАН ПРИПОВЕРХНЕВОГО ШАРУ ТА КАТАЛІТИЧНУ АКТИВНІСТЬ Nb_2O_5 В РЕАКЦІЇ ОКИСНЕННЯ ВОДНЮ

Досліджено каталітичну активність у реакції окиснення H_2 для Pt та Cs^+/Pt катализаторів, нанесених на Nb_2O_5 . Показано, що композитні катализатори проявляють вищу активність, ніж традиційні катализатори з таким же вмістом нанесеної платини. методами РФА, РФЕС та електронної мікроскопії встановлено формування активної поверхні – кисень-дефіцитних оксидів NbO_x .

The catalytic activity in the hydrogen oxidation reaction has been examined for supported $Pt-NbO_x$ and $Cs^+/Pt-NbO_x$ catalysts. It has been shown that the composite catalysts show higher catalytic activity than traditional catalysts with the same content of supported platinum. By XRD, XPS and electron microscopy it has been determined the active surface formation – oxygen deficient oxides NbO_x .

Вступ. Розвиток сучасної водневої енергетики тісно пов'язаний із створенням нових композитних катализаторів [10]. метали платинової групи (Pt , Pd , Rh та Ir), нанесені на носії різної хімічної природи, є високоактивними в реакціях гетерогенно-каталітичного окиснення малих молекул (H_2 , CO , NH_3) [2], тому можуть бути перспективними для дизайну водневих паливних елементів [6]. В роботах [13, 14] нами було показано, що композитні платинові катализатори, отримані відновлення воднем триоксидів молибдену та вольфраму у присутності невеликих кількостей $Pt(Pd)$, а також іонів Cs^+ , містять в своєму складі кисень-дефіцитні оксиди MO_{3-x} ($M = Mo$ та W), які є високоактивними в реакції каталітичного окиснення водню. Подібно до вищих оксидів молибдену та вольфраму, Nb_2O_5 в умовах відновлення воднем, утворює кисень-дефіцитні оксиди NbO_x , які проявляють високу каталітичну активність у реакціях гідратування CO [7], CO_2 та кетонів [3]; гідроформілювання [3]; окиснення CO [7, 9], окиснення пропану [8]; дегідрогенізації [1] та окислювальної дегідрогенізації [4]. Відомо, що формування оксидами перехідних металів кисень-дефіцитних фаз сприяє швидкому перебігу процесу обміну кисню в області міжфазних границь, що призводить до високої активності таких оксидів у каталітичних Red-Ox процесах [12].

Однак, відомості щодо активності композитних ніобієвих катализаторів у реакції окиснення H_2 у сучасній літературі відсутні. Тому метою даної роботи було од-

ержання Pt та Cs^+/Pt катализаторів, сформованих при відновленні воднем пентаоксиду ніобію, дослідження властивостей їх приповерхневого шару та вивчення активності зразків у реакції окиснення водню.

Об'єкти та методи дослідження. Катализатори готували просочуванням оксиду Nb_2O_5 (99,92 % мас., середній розмір частинок: $\mu = 100$ нм) розчином H_2PtCl_6 із розрахунку 0,5 % мас. платини у композитному катализаторі. Після просочування зразки Pt/Nb_2O_5 сушили при $T = 393$ К (1 год.) та відновлювали воднем (10 % об. H_2 в Ar) при $T = 673$ К протягом 1 год. Введення іонів Cs^+ проводили просочуванням Nb_2O_5 або Pt/Nb_2O_5 водним розчином $CsJO_3$ із розрахунку 0,05 % мас. Cs^+ у складі катализатора з подальшим висушуванням та відновленням зразку. Каталітичну активність отриманих зразків співставляли з активністю традиційного нанесеного катализатора Pt/Al_2O_3 , який готували у відповідності із вищезазначеними умовами.

Каталітичну активність досліджували в установці проточного типу при атмосферному тиску у реакційній суміші із надлишком кисню ($C(H_2)/C(O_2) = 1:20$). Аналіз компонентів реакції проводили, використовуючи хроматограф ЛХМ-8мД з детектором за теплопровідністю (газ-носії – аргон). Швидкість потоку реакційної суміші складала 0,1 л/хв, наважка катализатора становила 0,5 г. Ступінь перетворення H_2 , яка визначалась експериментально, слугувала мірою каталітичної активності.

Дифракційні спектри каталізаторів реєстрували за допомогою дифрактометру "Stoe STADI" (MoK α -випромінювання), рентгенівський фазовий аналіз (РФА) проводили з використанням бази дифракційних даних [11]. Поверхневий шар зразків вивчали за допомогою рентгеноспектрального мікроаналізу (РСМА) на електронно-зондовому мікроаналізаторі "Cameca Camebax-microbeam", що укомплектовані рентгенівським спектрометром із хвильовою дисперсією, (робоча напруга електронної трубки 25 кВ, експозиція = 15 с.). Зарядовий стан та склад приповерхнього шару каталізаторів досліджували методом рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (РФЕС) (спектрометр "Axis-165", AlK α = 1486,6 еВ, стандарт Au 4f $_{7/2}$ = 83,8 еВ). Спектри аналізували ітераційно, використовуючи функцію Лорентца-гауса для поділу дублетів, корекцію рівня фону проводили за методом Шерлі. Положення максимумів та ширину спектральних ліній розраховували за м.н.к., склад та зарядовий стан приповерхнього шару каталізаторів визначали, виходячи із співвідношення інтенсивності спектральних ліній: Pt 4f $_{7/2}$, Nb 3d $_{5/2}$, Cs 1s $_{1/2}$ та O 1s $_{1/2}$.

Результати та їх обговорення. На рис. наведено залежність ступеня перетворення H $_2$ від температури на всіх досліджених зразках. Найбільш активними каталізаторами реакції окиснення H $_2$ є композитні каталізатори Pt/Nb $_2$ O $_5$ та Cs $^+$ /Pt-Nb $_2$ O $_5$ (рис., криві 4, 5). Платинові ка-

талізатори (Pt/Nb $_2$ O $_5$ та Cs $^+$ /Pt-Nb $_2$ O $_5$) характеризуються більш високою активністю в реакції, ніж традиційний нанесений каталізатор Pt/Al $_2$ O $_3$ з таким же вмістом Pt (рис., крива 3). Найменшу каталітичну активність проявляє Nb $_2$ O $_5$, що не містить домішок модифікаторів (рис., крива 1). Помітна каталітична активність Nb $_2$ O $_5$ спостерігається лише в області температур 725–800 К (ступінь перетворення водню сягає 50 % тільки при T = 800 К). Модифікація Nb $_2$ O $_5$ цезієм (+1) призводить до зміщення області активності каталізатора у бік низьких температур на ~50 К. Згідно рис., експоненціальна залежність ступеня перетворення водню від температури для Nb $_2$ O $_5$ та Cs $^+$ /Nb $_2$ O $_5$ має безгістерезисний характер. Для всіх платинових каталізаторів (Pt/Nb $_2$ O $_5$, Cs $^+$ /Pt-Nb $_2$ O $_5$ та Pt/Al $_2$ O $_3$) спостерігається гістерезис за температурою, найбільша ширина петлі якого притаманна Pt/Al $_2$ O $_3$ (ΔT = 22 К). Модифікація каталізатора цезієм впливає на ширину петлі гістерезису, яка для платинових каталізаторів зменшується від ΔT = 9 К (Pt/Nb $_2$ O $_5$) до ΔT = 7 К (Cs $^+$ /Pt-Nb $_2$ O $_5$). Висока активність платинових каталізаторів, сформованих в умовах відновлення воднем, реалізується за рахунок особливостей взаємодії метал – носій та суттєво переважає активність каталізатора Pt/Al $_2$ O $_3$ з таким самим вмістом нанесеної платини.

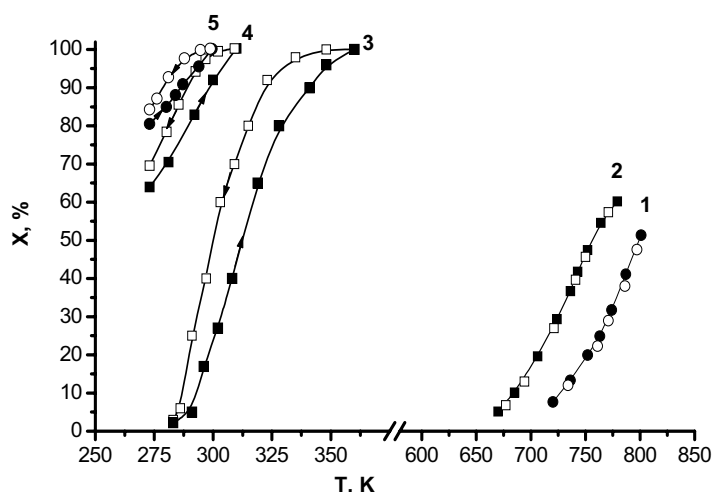


Рис. Залежність ступеня перетворення H $_2$ від температури: 1 – Nb $_2$ O $_5$, 2 – Cs $^+$ /Nb $_2$ O $_5$, 3 – Pt/Al $_2$ O $_3$, 4 – Pt/Nb $_2$ O $_5$, 5 – Cs $^+$ /Pt-Nb $_2$ O $_5$. Темні точки відповідають – підвищенню температури, світлі – зниженню

Згідно даних РФА, в складі зразків Cs $^+$ /Nb $_2$ O $_5$ та Nb $_2$ O $_5$ після каталізу основною кристалічною фазою є вихідний оксид γ -Nb $_2$ O $_5$ (Пр. гр. *Pbam*, a = 6,18(1) Å, b = 29,18(1) Å, c = 3,93(1) Å). Відновлення H $_2$ зразків Pt/Nb $_2$ O $_5$ та Cs $^+$ /Pt-Nb $_2$ O $_5$ приводить до утворення наночастинок Pt у складі композитного каталізатора під час відновлення. Спіловер водню, адсорбованого на наночастинках Pt, з металу на поверхню та подальший транспорт в об'єм носія, призводить до відновлення Nb $_2$ O $_5$ та формування кристалічних фаз – кисень-дефіцитних оксидів ніобію (+4, +5). У склад сформованих при відновленні воднем композитних каталізаторів, за даними РФА, входять наступні кристалічні фази: металічна Pt (Пр. гр. *Fm 3m*, a = 3,965(2) Å), Nb $_2$ O $_5$, кисень-дефіцитні оксиди: NbO $_{2.46}$ (Пр. гр. $A_{12}a_1$, a = 31,31(2) Å, b = 3,83(3) Å, c = 20,71(2) Å, β = 112,90(5)°) та NbO $_{2.42}$ (Пр. гр. *P*, a = 57,75(1) Å, b = 3,82(1) Å, c = 21,18(1) Å, β = 105,3(1)°). Співвідношення оксидів NbO $_{2.46}$: NbO $_{2.42}$ у складі каталізаторів Pt/Nb $_2$ O $_5$ та Cs $^+$ /Pt-Nb $_2$ O $_5$ становить 88 % : 12 % та 90 % : 10 %, відповідно. Подальше відновлення оксидів NbO $_{2.46}$ та NbO $_{2.42}$ лімітується складом реакційної газової суміші та

присутністю у приповерхньому шарі каталізаторів води, що утворюється в ході каталітичної реакції. Вивчення складу поверхнього шару каталізаторів методом РСМА, показало, що співвідношення Nb : O для зразків, досліджених після каталізу, становить: 2,44 (Pt/Nb $_2$ O $_5$), 2,36 (Cs $^+$ /Pt-Nb $_2$ O $_5$), 2,47 (Cs $^+$ /Nb $_2$ O $_5$), та 2,49 (Nb $_2$ O $_5$). Співвідношення Nb : O, що отримані за даним локального РСМА для Pt/Nb $_2$ O $_5$ та Cs $^+$ /Pt-Nb $_2$ O $_5$, вказують на присутність в приповерхньому шарі ряду відновлених фаз – кисень-дефіцитних оксидів на основі NbO $_x$ (x = 2,36, 2,39 та 2,42–2,47). Зазначені кисень-дефіцитні оксиди ніобію реєструються РСМА в місцях приповерхнього шару носія, що прилягають до кластерів платини.

Методом РФЕС, встановлено, що для зразків Pt/Nb $_2$ O $_5$, Cs $^+$ /Pt-Nb $_2$ O $_5$, Cs $^+$ /Nb $_2$ O $_5$ та Nb $_2$ O $_5$, які досліджено після каталізу, РФЕ-спектри Nb 3d мають багатокомпонентну структуру, проаналізовану як суперпозиція дублетів Nb 3d $_{5/2}$ та 3d $_{3/2}$, що належать Nb $_2$ O $_5$ і ряду нестехіометричних оксидів NbO $_x$, останні містять Nb $^{5+}$ та Nb $^{4+}$. Для всіх виявлених компонентів РФЕ спектру Nb 3d співвідношення (3d $_{5/2}$ – 3d $_{3/2}$) становить 2,8 еВ, що

узгоджується з даними [5]. РФЕ спектр рівня Nb 3d для вихідного оксиду Nb₂O₅ складається із двох ліній при 207,3 еВ (3d_{5/2}) та 210,0 еВ (3d_{3/2}), з відношенням ($S\ 3d_{5/2} : S\ 3d_{3/2}$) = 2,75, що є типовим для спін-орбитально розщепленого рівня Nb 3d. Компоненти, виявлені при розкладанні спектрів РФЕ-рівня Nb 3d у ряд Лорентца-гаусса, можна віднести до РФЕ переходів оксидів ніобію різного ступеня окиснення, а саме: в області: $E_{3\text{в}}(\text{Nb}\ 3d_{5/2}) = 207,3\text{--}207,2\text{ еВ}$ до Nb⁵⁺ у Nb₂O₅; $E_{3\text{в}}(\text{Nb}\ 3d_{5/2}) = 207,1\text{ еВ}$ до Nb⁵⁺ та $E_{3\text{в}}(\text{Nb}\ 3d_{5/2}) = 206,7\text{ еВ}$ до Nb⁴⁺ у NbO_{2,46}; $E_{3\text{в}}(\text{Nb}\ 3d_{5/2}) = 207,0\text{ еВ}$ до Nb⁵⁺ та $E_{3\text{в}}(\text{Nb}\ 3d_{5/2}) = 206,6\text{ еВ}$ до Nb⁴⁺ у Nb₁₂O₂₉ (NbO_{2,42}). Інтенсивність компонентів РФЕ спектру Nb 3d, асоційованих із приповерхніми фазами NbO_x, для зразків Pt/Nb₂O₅ та Cs⁺/Pt–Nb₂O₅, переважає інтенсивність таких для Nb₂O₅ та Cs⁺/Nb₂O₅, що свідчить про високий ступінь покриття поверхні зразків нестехіометричними оксидами NbO_x, високоактивними в процесах каталітичного окиснення [7, 8, 9]. Для зразків Pt/Nb₂O₅ та Cs⁺/Pt–Nb₂O₅ енергії зв'язку електронів рівня Pt 4f_{5/2} має значення 74,2 еВ та 74,4 еВ, відповідно, тобто платина у приповерхньому шарі перебуває у металічному стані. Асиметричний спектр РФЕ переходу O 1s_{1/2} для всіх вивчених зразків, спостерігається в інтервалі $E_{3\text{в}} = 530,0\text{--}531,1\text{ еВ}$ і характеризується максимумами при 530,2 еВ і 530,5 еВ, що показує наявність у приповерхньому шарі ряду різних (за складом та зарядовим станом ніобію) фаз: NbO_x та Nb₂O₅. Енергія зв'язку електронів рівня Cs 3d_{5/2} має значення 724,2 еВ (Cs⁺/Nb₂O₅) та 724,7 еВ (Cs⁺/Pt–Nb₂O₅). Це підтверджує наявність у приповерхньому шарі іонів Cs⁺, які локалізовані у різному оточенні. Висока активність Pt/Nb₂O₅ та Cs⁺/Pt–Nb₂O₅ композитних каталізаторів, узгоджується з результатами дослідження приповерхневого шару методом РФЕС. Приповерхневий шар містить сполуки, що можуть виступати активними центрами в каталізі – металічну Pt та нестехіометричні оксиди NbO_x, які сформовано полімеризованими поверхневими групами NbO₅/NbO₆, які, у свою чергу, асоційовано містковими зв'язками Nb–O–Nb.

Висновки. Досліджено каталітичну активність у реакції окиснення H₂ композитних каталізаторів, сформованих в умовах відновлення Nb₂O₅ воднем у присутнос-

ті Pt та Cs⁺. Показано, що каталітична активність залежить від хімічної природи носія, складу та будови приповерхневого шару. Встановлено, що Pt–NbO_x та Cs⁺/Pt–NbO_x проявляють більш високу активність у реакції окиснення H₂ ніж Pt/Al₂O₃, що пов'язано із формуванням активної поверхні – кисень-дефіцитних оксидів NbO_x. Вплив модифікування невеликими домішками Cs⁺ полягає в активації кисню в складі кисень-дефіцитних оксидів NbO_x приповерхневого шару композитного каталізатора.

1. Aranda, D.A.G., Ramos, A.L.D., Passos, F.B., Schmal, M. Characterization and dehydrogenation activity of Pt/Nb₂O₅ catalysts // Catal. Today. – 1996. – Vol. 28, №1. – P. 119–125. 2. Bielski, A., Haber, J. Oxygen in catalysis. – N. Y., 1991. 3. Boffa, A.B., Lin, C., Bell, A.T., Somorjai, G. A. Lewis acidity as an explanation for oxide promotion of metals: implications of its importance and limits for catalytic reactions // Catal. Lett. – 1994. – Vol. 27, №3–4. – P. 243–249. 4. Chen, K., Bell, A.T., Iglesia, E. The relationship between the electronic and red-ox properties of dispersed metal oxides and their turnover rates in oxidative dehydrogenation reactions // J. Catal. – 2002. – Vol. 209, №1. – P. 35–42. 5. Crist, B.V. Handbook of Monochromatic XPS Spectra, J. Wiley & Sons Inc., Vol. 1 (2000). 6. Hagendorf, U., Janicke, M., Schüth, F., Schubert, K., Fichtner, M.A. Pt/Al₂O₃ coated microstructured reactor/heat exchanger for the controlled H₂/O₂-reaction in the explosion regime // Proc. 2nd Int. Conf. on Microreaction Technol., – New Orleans, 1998. – New Orleans, 1998. 7. Ito, S.-I., Fujimori, T., Nagashima, K., Yuzaki, K., Kunimori, K. Strong rhodium-niobia interaction in Rh/Nb₂O₅, Nb₂O₅-Rh/SiO₂ and RhNbO₄/SiO₂ catalysts – Application to selective CO oxidation and CO hydrogenation // Catal. Today. – 2000. – Vol. 57, №3. – P. 247–254. 8. Noronha, F.B., Aranda, D.A.G., Ordine, A.P., Schmal, M. The promoting effect of Nb₂O₅ addition to Pd/Al₂O₃ catalysts on propane oxidation // Catal. Today. – 2000. – Vol. 57, №3. – P. 247–254. 9. Ueda, A., Yamada, Y., Ioroi, T., Fujiwara, N., et al. Electrochemical oxidation of CO in sulfuric acid solution over Pt and PtRu catalysts modified with TaO_x and NbO_x // Catal. Today. – 2003. – Vol. 84, №3. – P. 223–229. 10. Walther, D., Fernandez-Pello, C., Dibble, R., et al. The use of hydrogen combustion for power generation // Proc. 3rd Int. Energy Conversion Eng. Conf. and Exhibit, San Francisco, 2005. – S. F., 2005. 11. Powder diffraction file PDF-2, PCPDFWIN 1.30. – Newtown Square: International Centre for Diffraction Data (PA, U.S.A.), 1997. <http://www.iccd.com>. 12. Крылов, О. В. гетерогенный катализ. – М., 2004. 13. Powder diffraction file PDF-2, PCPDFWIN 1.30. – Newtown Square: International Centre for Diffraction Data (PA, U.S.A.), 1997. <http://www.iccd.com>. 14. Яцимирский, В. К., Тесняк, В. В., Гут, И. Н., Болдырева, О. Ю. Влияние добавок Pt, Pd и Cs⁺ на состояние поверхности и каталитическую активность WO₃ в реакции окисления водовода // Теор. и эксп. химия. – 2005. – Т. 41, №2. – С. 126–129. 15. Яцимирский, В. К., Тесняк, В. В., Гут, И. Н., Болдырева, О. Ю. Каталитическая активность WO₃ и MoO₃ с добавками Pt и Pd и кинетика реакции окисления водовода // Теор. и эксп. химия. – 2005. – Т. 41, №5. – С. 313–316.

Надійшла до редколегії 12.02.08

УДК 547.759.4

Т. Матвіюк, студ., О. Силенко, асп., З. Войтенко, д-р. хім. наук

КАТАЛІТИЧНА РЕАКЦІЯ МІХАЕЛЯ В ГЕТЕРОЦИКЛІЧНИХ СИСТЕМАХ

Знайдено нові каталітичні умови, що дало змогу за реакцією Міхаеля, отримувати аддукти гетероциклічних систем з малеїнімідами. Одержані продукти реакцій досліджено методами ¹H ЯМР спектроскопії.

New catalytically conditions that make possible to obtain adducts heterocyclic systems with maleinimides by Michael reaction have been discovered. Formed products of reactions have been investigated by ¹H NMR spectroscopy methods.

Вступ. Нашою науковою групою було знайдено новий підхід до широковідомої реакції Міхаеля. Було підібрано нові каталітичні умови проведення реакції, що дало змогу отримувати похідні C–H активних гетероциклічних систем, які є досить цікавими як з теоретичної точки зору, так і з точки зору біологічної активності, оскільки відомо, що похідні піролідін-2,5-діона здатні відновлювати обмінні процеси в корі головного мозку і особливо в підкоркових ядрах, нормалізуючи їх функцію [3]. Тому є досить актуальним створення нових сполук загальною формулою 1':

Вперше каталітична реакція Міхаеля нами була проведена на 7,9-динітропіридо[2,1-a]ізоіндолі [2] та 2-

феніліндолізіні [1]; було отримано відповідні аддукти Міхаеля (1a, 2a) і доведена їх будова. Подальша робота у цьому напрямку показала, що застосування даної реакції можливе й на інших гетероциклічних системах. При наявності таких функціональних груп, як –SH та –NH₂, постає питання можливості проведення реакції регіоселективно.

Об'єкти й методи дослідження. Вихідні сполуки 1, 2, 3, 4 були одержані за відомими методиками [5, 6, 7, 9]. Контроль перебігу реакції здійснювався методом ТШХ з використанням пластинок Silufol UV-254. Спектри ¹H ЯМР записано на спектрометрі "Mecury 400" ("Varian") у ДМСO-d₆ внутрішній стандарт TMC.

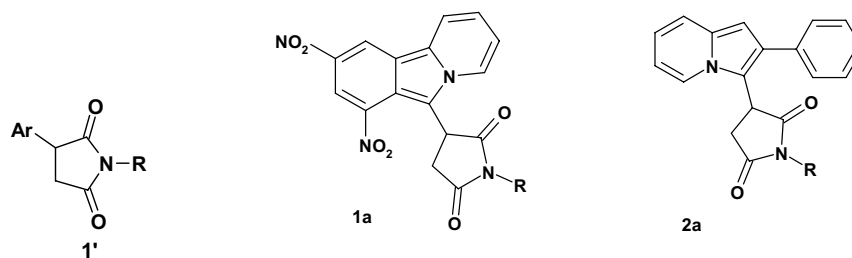
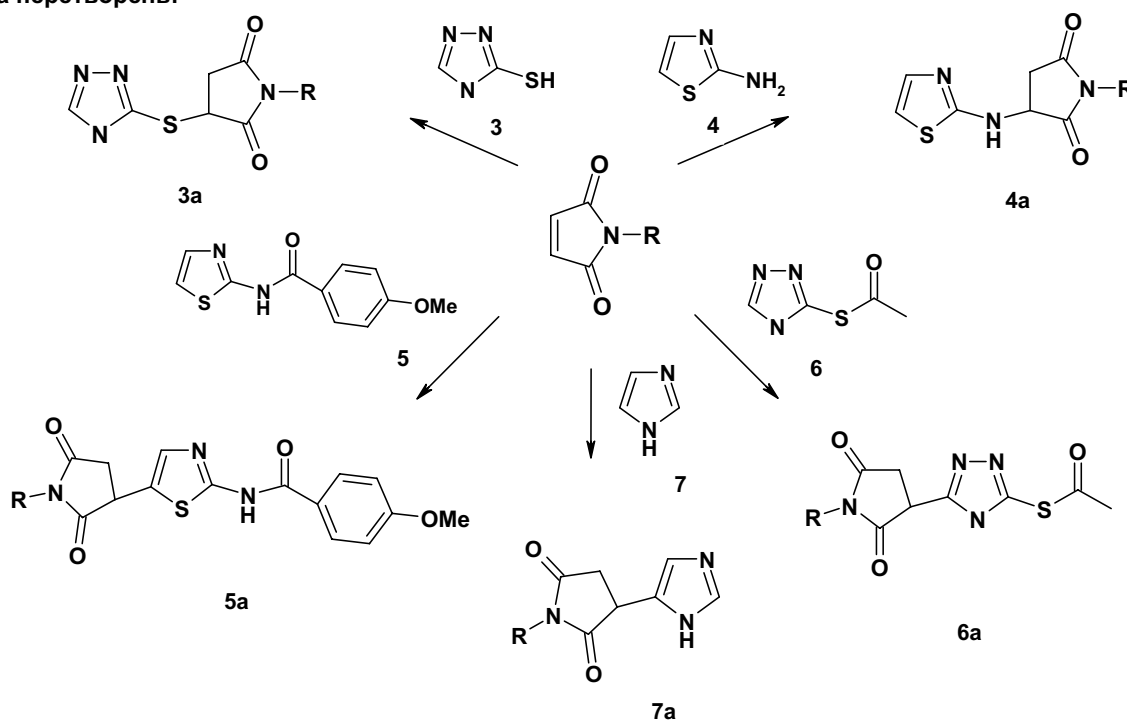


Схема перетворень:



3a R = *p*-(NO₂)C₆H₄; *p*-(OCH₃)C₆H₄; C₆H₅; *m*-(Br)C₆H₄ 4a R = CH₂C₆H₅;
5a R = *p*-(NO₂)C₆H₄; 2,5-(CH₃)₂C₆H₃ 6a R = *p*-NO₂C₆H₄ 7a R = *p*-(OCH₃)C₆H₄

Методика синтезу.

1. Похідні 3-меркапто-4H[1,2,4]триазолу

В плоскодонну колбу додають 2 ммоль 3-меркаптотриазолу та 3 ммоль малеїніміду доливають 25 мл діоксану, додають каталітичну кількість кислоти Льюїса та лишають при перемішуванні при кімнатній температурі на 30 год. На стінках з'являються жовто-зелені кристали. Відфільтровують і кристалізують з невеликої кількості метанолу.

Вихід: 70 %

2. Похідні 2-аміно-1,3-тіазолу

В плоскодонну колбу на 50 мл вносять 2 ммоль подрібненого 2-амінотіазолу і доливають 15 мл сухого діоксану потім додають 3 ммоль малеїніміду розчиненого в мінімальній кількості діоксану, додають каталітичну кількість кислоти Льюїса і нагрівають (60⁰-70⁰ C) при перемішуванні протягом 7 год. Осад відфільтровують і кристалізують з суміші оцтової кислоти та метанолу. Отримують білий порошок.

Вихід: 55 %

3. Похідні 2-(4-метоксибенілкарбоксамідо)-1,3 тіазолу

В круглодонній колбі розчиняємо 2 ммоль 2-(4-метоксибенілкарбоксамідо)-1,3 тіазолу в мінімальній кількості диметилсульфоксиду і додаємо попередньо приготовлений розчин малеїніміду (2,5 ммоль) в сухому діоксані з каталізатором. Нагріваємо протягом 24 год. (60⁰-70⁰ C) з дефлегматором. Осад, що утворився відфільтровуємо і промиваємо невеликою кількістю

метанолу. Якщо осаду випало мало, в маточний розчин додають невелику кількість гексану і через деякий час відфільтровують. Перекристалізовують з суміші оцтової кислоти та метанолу.

Вихід: 60 %

4. Похідні 4-Н-1,2,4-триазоло-3-іл етанотіоату

В плоскодонній колбі на 50 мл розчиняють 2 ммоль подрібненого 4-Н-1,2,4-триазоло-3-іл етанотіоату в сухому діоксані при нагріванні та додають розчин малеїніміду (в еквівалентній кількості) в діоксані, досипають каталітичну кількість кислоти Льюїса. Лишають при кімнатній температурі на 24 год. З'являється білий осад, який відфільтровують і промивають метанолом.

Вихід: 57 %

5. Похідні імідазолу.

В плоскодонній колбі на 50 мл розчиняють 4,5 ммоль імідазолу в сухому діоксані та додають еквівалентну кількість малеїніміду, нагрівають до повного розчинення реагентів, після охолодження реакційної суміші додають каталітичну кількість хлориду алюмінію і лишають при кімнатній температурі на 24 год. (але не довше). З'являється блідо рожевий осад, який відфільтровують і промивають метанолом.

Вихід: 90 %

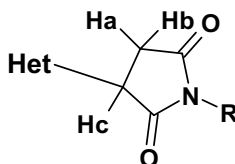
Результати та обговорення. В результаті наших досліджень виявилось, що знайдені каталітичні умови проведення реакції можна застосовувати до ряду СН-активних гетероциклічних систем. Було підібрано оптимальні умови синтезу аддуктів Міхаєла для наведених гете-

роциклічних систем, у випадках наявності в гетероциклах таких функціональних груп, як $-SH$, $-NH_2$ приєднання малейніміду проходило регіоселективно саме по цим функціональним групам. Досить перспективним, з точки зору біологічної активності, є створення аддуктів Міхаеля з вільними аміно групами (зняття захисту). У випадку використання орто(мета)-заміщених N-феніл-малейнімідів у продуктах реакції спостерігається атропоізомерія зумовлена утрудненням обертанням навколо зв'язку C-N, що зумовлює існування атроподіастеріомерів.

Висновки. Доведено, що знайдені каталітичні умови проведення реакції Міхаеля можна застосовувати до ряду гетероциклічних систем. Було підібрано оптимальні умови синтезу аддуктів Міхаеля для наведених вище гетероциклів. Синтезовано ряд нових похідних сполук, будову яких доведено за допомогою методу 1H ЯМР.

Спектральні характеристики

Найбільш характерною ділянкою 1H ЯМР спектру для аддуктів Міхаеля гетероциклічних систем з малейнімідами є область 2 – 6 м.ч. Критерієм утворення такого аддукта складу 1:1 є наявність у спектрі абс системи сукцинімідного кільця: гемінальні протони H_a та H_b дають дублет дублетів, взаємодіючи між собою з КССВ 16,8 – 18,4 Гц та з протоном H_c з відповідними транс- і цис- ідними та цис- ідними віцинальними КССВ.



3a $R = p-(NO_2)C_6H_4$; Спектр 1H ЯМР (400 МГц, ДМСО d_6) м.ч.: 2,936 (д.д. 1H, $^3J=18,4$ Hz, $^2J=3,6$ Hz), 3,446 (д.д. 1H, $^3J=18,4$ Hz, $^3J=9,6$ Hz), 4,619 (д.д. 1H, $^2J=3,6$ Hz, $^3J=9,6$ Hz), 7,604 (д. 2H), 8,338 (д. 2H), 8,448 (с. 1H), 14,160 (с. 1H). $R = p-(OCH_3)C_6H_4$; Спектр 1H ЯМР (400 МГц, ДМСО d_6) м.ч.: 2,933 (д.д. 1H, $^3J=16,8$ Hz, $^2J=2,4$ Hz), 3,404 (д.д. 1H, $^3J=16,8$ Hz, $^3J=9,4$ Hz), 3,818 (с. 3H), 4,540 (д.д. 1H, $^2J=2,4$ Hz, $^3J=9,4$ Hz), 6,983 (д. 2H), 7,042 (с. 1H), 7,190 (д. 2H), 14,169 (с. 1H).

$R = C_6H_5$; Спектр 1H ЯМР (400 МГц, ДМСО d_6) м.ч.: 2,926 (д. 1H, $^3J=16,8$ Hz), 3,390 (д.д. 1H, $^3J=18,4$ Hz, $^3J=9,6$ Hz), 4,565 (уш.с. 1H), 7,277 (д. 2H), 7,428 (д.т. 3H), 8,464 (с. 1H), 14,182 (с. 1H).

$R = m-(Br)C_6H_5$; Спектр 1H ЯМР (400 МГц, ДМСО d_6) м.ч.: 2,932 (д.д. 1H, $^3J=18,4$ Hz, $^2J=4,8$ Hz), 3,447 (д.д. 1H, $^3J=18,4$ Hz, $^3J=9,6$ Hz), 4,649 (д.д. 1H, $^2J=4,8$ Hz, $^3J=9,6$ Hz), 7,775 (м. 2H), 8,169 (с. 1H), 8,271 (д. 1H), 8,408 (с. 1H), 14,160 (с. 1H).

4a $R = CH_2C_6H_5$; Спектр 1H ЯМР (400 МГц, ДМСО d_6) м.ч.: 2,908 (д.д. 1H, $^3J=18$ Hz, $^2J=4$ Hz), 3,267 (д.д. 1H, $^3J=18$ Hz, $^3J=9,2$ Hz), 4,270 (д. 2H), 4,581 (д.д. 1H, $^2J=4$ Hz, $^3J=9,2$ Hz), 7,272 (м. 5H), 8,329 (с. 1H), 14,116 (с. 1H).

5a $R = 2,5-(CH_3)_2C_6H_3$; Спектр 1H ЯМР (400 МГц, ДМСО d_6) м.ч.: 2,48 (с. 3H), 2,908 (д.д. 1H, $^3J=18$ Hz, $^2J=1,2$ Hz), 3,17 (с. 3H), 3,253 (д.д. 1H, $^3J=18$ Hz, $^3J=9,2$ Hz), 4,560 (д.д. 1H, $^2J=1,2$ Hz, $^3J=9,2$ Hz), 4,570 (с. 3H), 7,26 (м. 7H), 8,29 (с. 1H), 14,08 (с. 1H).

$R = n-(NO_2)C_6H_4$; Спектр 1H ЯМР (400 МГц, ДМСО d_6) м.ч.: 2,938 (д.д. 1H, $^3J=18,4$ Hz, $^2J=1,6$ Hz), 3,450 (д.д. 1H, $^3J=18,4$ Hz, $^3J=9,2$ Hz), 4,621 (д.д. 1H, $^2J=1,6$ Hz, $^3J=9,2$ Hz), 7,604 (д. 1H), 7,760 (д. 2H), 8,238 (д. 2H), 8,506 (д. 1H), 13,910 (с. 1H).

6a $R = n-NO_2C_6H_4$; Спектр 1H ЯМР (400 МГц, ДМСО d_6) м.ч.: 2,900 (д.д. 1H, $^3J=18$ Hz, $^2J=4,8$ Hz), 3,357 (д.д. 1H, $^3J=18$ Hz, $^3J=9,6$ Hz), 3,801 (с. 3H), 4,342 (д.д. 1H, $^2J=4,8$ Hz, $^3J=9,6$ Hz), 6,965 (д. 2H), 7,143 (д. 2H), 8,396 (с. 1H).

7a $R = n-(OCH_3)C_6H_4$; Спектр 1H ЯМР (400 МГц, ДМСО d_6) м.ч.: 3,179 (д.д. 1H, $^3J=17,6$ Hz, $^2J=9,2$ Hz), 3,372 (д.д. 1H, $^3J=17,6$ Hz, $^3J=9,6$ Hz), 3,826 (с. 3H), 5,638 (д.д. 1H, $^2J=9,2$ Hz, $^3J=9,6$ Hz), 6,939 (с. 1H), 7,001 (д. 2H), 7,258 (д. 2H), 7,400 (с. 1H), 7,825 (с. 1H).

1. Войтенко, З., Силенко, О. Отримання аддуктів Міхаеля в реакції 2-фенілдопізину з малейнімідами // Вісн. Київ. ун-ту ім. Т. Шевченка. – 2005. – Т. 42.
2. Войтенко, З., Туров, О., Силенко, О. Взаємодія 7,9-динітропіридо[2,1-а]ізоіндолу з малейнімідами // Вісн. Київ. ун-ту ім. Т. Шевченка. – 2005. – Т. 42.
3. Ковтуненко, В.О. "Лікарські засоби". – Київ: "Перун", 1997. – С. 87-90.
4. Ковтуненко, В., Войтенко, З. Критерії визначення конфігурації аддуктів Дильса-Альдера. Реакція 1,2-дизамещенных изоиндоллов с производными малейнимидов // Химия гетероциклических соединений – 1990. – Т. 2. – С. 190-202.
5. Органические реакции. Сборник 6. М.: Иностранная литература, 1953. – с. 312.
6. Синтезы гетероциклических соединений. Выпуск 7. АН АрмССР, Ереван, 1966. – с. 43.
7. Тумце, Л., Айхер, Т. Preparativная органическая химия / Пер. с нем. под ред. д. х. н. Ю. Е. Алексеева. М.: Мир, 1999. – с. 360.
8. Eitel, M., Pindur, U. Reactions of 2-vinylindoles with carbodienophiles: Synthetic and Mechanistic Aspects // J. Org. Chem. – 1990. – Vol. 55, №19. – P. 5369.
9. Reuschling, D.-B., Krohnke, F. // Chem. Ber. – 1971. – Vol. 104., №7. – P. 2103-2109.
10. Kovtunen, V., Voitenko, Z. The chemistry of isoindoles // Russian Chemical Reviews – 1994. – Vol. 63, №12. – P. 997-1018.
11. Voitenko, Z., Pocholenko, O. Structure of the cycloaddition adducts of pyrido[2,1-a]isoindole with maleimide derivatives: X-ray diffraction analysis and 1H NMR variable temperature spectra // Eur. J. Org. Chem. – 2001. – Vol. 7. – P. 1401-1405.

Надійшла до редколегії 10.02.08

УДК 541.1:546.273.171

В. Туркевич, д-р хім. наук, Т. Пріхна, д-р техн. наук, чл.-кор. НАНУ, Д. Туркевич, асп.

ТЕРМОДИНАМІЧНИЙ РОЗРАХУНОК ДІАГРАМИ ПЛАВКОСТІ СИСТЕМИ $B-B_2O_3-BN$ ПРИ 5 ГПА

В межах моделей феноменологічної термодинаміки виконаний розрахунок діаграми плавкості потрібної системи $B-B_2O_3-BN$ при 5 ГПа. Параметри стабільності моделей взяті з літератури, а параметри взаємодії – знайдені шляхом обробки результатів експериментального вивчення фазових рівноваг. Діаграма плавкості характеризується наявністю чотирьох неваріантних рівноваг, серед яких дві евтектичних, одна перитектична і одна – максимум на моноваріантній евтектичній кривій.

The melting diagram of the $B-B_2O_3-BN$ ternary system at 5 GPa has been calculated in the framework of phenomenological thermodynamics models. The literature data has been used for the model stability parameters and the unknown interaction parameters of models have been defined from the experimental studies of the phase equilibria. The diagram is characterized by the existence of two eutectic, one peritectic and the maximum in univariant eutectic line invariant equilibria.

Вступ. Сполуки бору характеризуються малою довжиною ковалентного зв'язку, мають унікальні кристалографічні та фізико-хімічні властивості, високу твердість. Вони стали основою для створення ряду тугоплавких і надтвердих матеріалів, серед яких кубічний нітрид бору cBN і карбід бору B_4C [1]. Вказані властивості притаманні ще двом сполукам бору: субоксиду B_6O і субні-

риду B_6N , які одержують в результаті хімічної реакції бору з оксидом бору B_2O_3 (III) і графітоподібним гексагональним нітридом бору hBN відповідно. Огляд літературних джерел, які містять інформацію про методи одержання B_6O і B_6N , їх властивості, опублікований в роботах [2-4]. В [3, 4] виконані експериментальні дослідження фазових перетворень, термодинамічний аналіз

і побудовані діаграми стану подвійних систем В–В₂О₃ і В–ВН під високим тиском.

У даній роботі проведений термодинамічний розрахунок діаграми плавкості потрійної системи В–В₂О₃–ВН при 5 ГПа.

Результати та їх обговорення. Аналіз експериментальних даних (температури утворення сполук і появи рідкої фази), опублікованих в роботі [7], показав, що сполуки дослідженої системи: В₂О₃, сВН, hВН, В₆О,

$$G^L = x_B {}^oG_B^L + x_{BN} {}^oG_{BN}^L + x_{B_2O_3} {}^oG_{B_2O_3}^L + RT(x_B \ln x_B + x_{BN} \ln x_{BN} + x_{B_2O_3} \ln x_{B_2O_3}) + \\ + x_B x_{BN} E_{B,BN} + x_B x_{B_2O_3} E_{B,B_2O_3} + x_{BN} x_{B_2O_3} E_{BN,B_2O_3}$$

де ${}^oG_B^L, {}^oG_{B_2O_3}^L$ – мольні енергії Гіббса рідких бору та оксиду бору (III), взяті з [6], ${}^oG_{BN}^L$ – мольний ізобарно-ізотермічний потенціал рідкого нітриду – з [8], $E_{B,B_2O_3}, E_{B,BN}, E_{BN,B_2O_3}$ – параметри взаємодії в розплавах подвійних систем В–В₂О₃, В–ВН, ВН–В₂О₃, запозичені з робіт [3, 4, 6] відповідно.

Температурні залежності вільної енергії Гіббса – ромбодричного бору, –оксиду бору В₂О₃ взяті з [5], hВН і сВН – з [8], В₆О – з [3] і В₁₃Н₂ – з [4].

Високі тиски викликають збільшення вільної енергії

Гіббса кожної фази на величину $\int_0^p V_m^\Phi dp$, V_m^Φ – моль-

ний об'єм фази зі структурою Φ . Для розрахунків, виконаних у даній роботі, використані ті ж значення термо-

динамічних величин і припущення, що і в роботах [3, 4, 6], а саме: мольні об'єми та їх зміна при плавленні, модулі стиску кристалічних речовин запозичені з літератури, а модулі стиску відповідних рідких фаз розраховані таким чином, щоб максимально точно описати баричні залежності температур плавлення; значення коефіцієнтів термічного розширення для рідкої і кристалічної фаз кожної речовини – однакові.

Об'єм рідкої фази потрійної системи розрахований у наближенні нульового об'єму змішування за формулою:

$$V_m^L = x_B V_B^L + x_{B_2O_3} V_{B_2O_3}^L + x_{BN} V_{BN}^L$$

Діаграма плавкості потрійної системи В–В₂О₃–ВН при 5 ГПа, розрахована з використанням описаних вище модельних уявлень, представлена на рис.1, а її реакційна схема – на рис. 2.

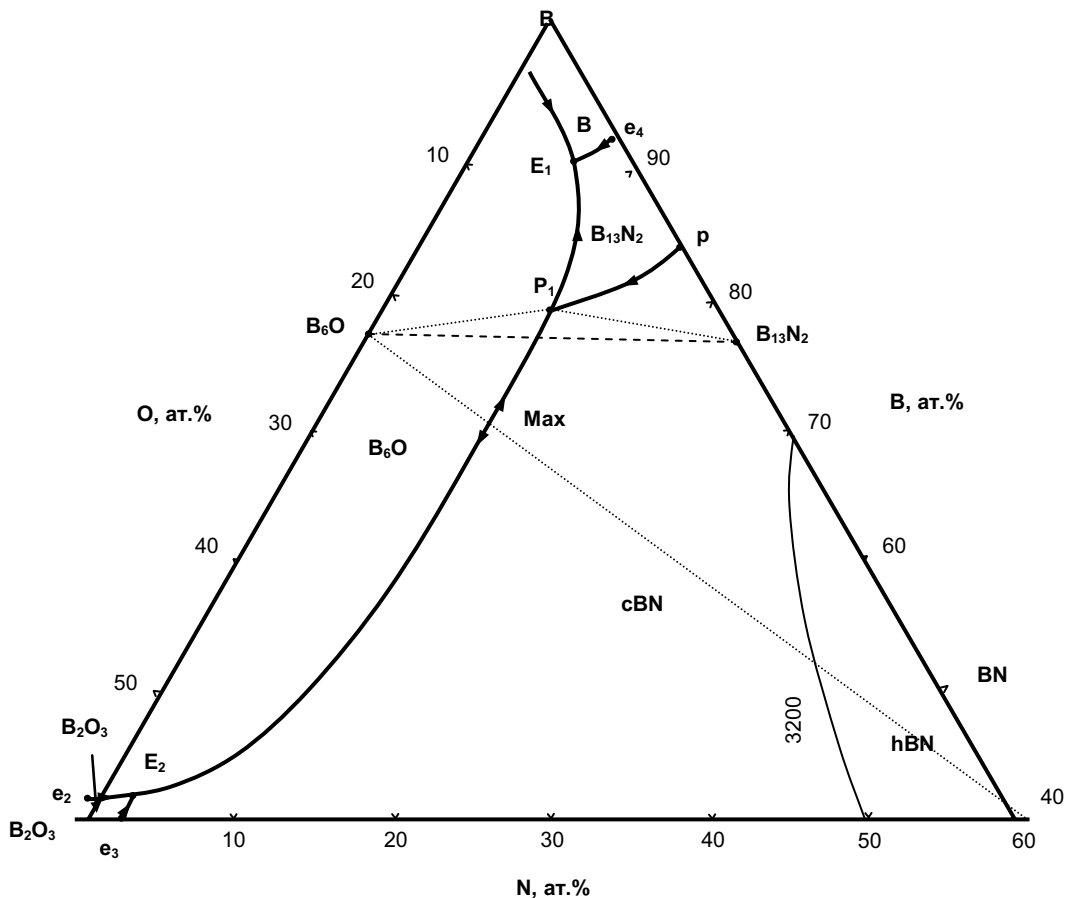
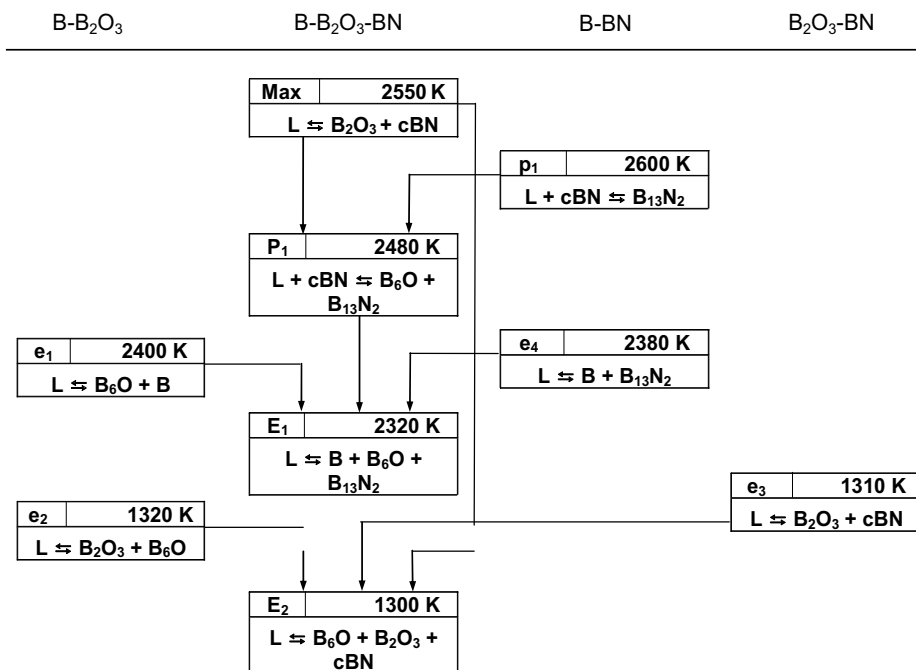


Рис.1. Проекція поверхні ліквідус і елементів поверхні солідус системи В–В₂О₃–ВН при 5 ГПа

Рис. 2. Реакційна схема діаграми плавкості системи B-BN-B₂O₃ при 5 ГПа.

Діаграма характеризується наявністю двох евтектичних нонваріантних рівноваг: $L \rightleftharpoons B + B_6O + B_{13}N_2$ (E_1 , 2320 K), $L \rightleftharpoons B_6O + B_2O_3 + cBN$ (E_2 , 1300 K) і однієї перитектичної: $L + cBN \rightleftharpoons B_6O + B_{13}N_2$ (P_1 , 2480 K), а також максимуму на моноваріантній кривій $L \rightleftharpoons B_2O_3 + cBN$ при 2550 K, через який проходить квазібінарний переріз B_6O –BN.

Висновки. Виконаний термодинамічний розрахунок діаграми плавкості системи B–B₂O₃–BN при 5 ГПа. Параметри стабільності моделей взяті з літератури, а параметри взаємодії – знайдені шляхом обробки результатів експериментального вивчення фазових рівноваг. Діаграма плавкості характеризується наявністю чотирьох нонваріантних рівноваг, серед яких дві евтектичних, одна перитектична і одна – максимум на моноваріантній кривій.

Встановлено, що найбільш широкі області первинної кристалізації при 5 ГПа в системі B–B₂O₃–BN мають субоксид бору B₆O і кубічний нітрид бору cBN. При 3220 K спостерігається ізотерма рівноваги кубічної cBN і графітоподібної гексагональної модифікації hBN ніт-

риду бору. монокристали субнітриду бору B₁₃N₂ можуть бути одержані шляхом кристалізації з розчину в розплаві у відносно вузьких температурному (2320–2600 K) і концентраційному інтервалі (84–93 ат. % бору і до 10 ат. % оксигену).

1. Синтетические сверхтвердые материалы. В 3 т. Т. 1. Синтез сверхтвердых материалов / Отв. ред. Н.В. Новиков. – К.: Наук. думка, 1986. – 280 с. 2. Соложенко, В.Л., Куракевич, А.А., Туркевич, В.З., Туркевич, Д.В. // Сверхтв. материалы. – 2005. – №3. – С. 14–18. 3. Соложенко, В.Л., Туркевич, В.З., Туркевич, Д.В. // Сверхтвердые материалы. – 2005. – №6. – С. 27–34. 4. Туркевич, В.З., Соложенко, В.Л., Туркевич, Д.В. // Порода разрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения. Сб. науч. трудов. – Вып. 9. – К.: ИСМ НАН Украины, 2006. – С. 163–167. 5. Термодинамические свойства неорганических веществ / под ред. В.П. Глушко, Л.В. Гурвича, Г.А. Бергмана и др. – М.: Наука, 1981. 6. Туркевич, В.З., Воронин, Г.А., Луценко, А.Н. // Сверхтвердые материалы. – 1999. – №2. – С. 49–53. 7. Туркевич, В.З., Петруша, И.А., Туркевич, Д.В., Дуб, С.Н., Белявина, Н.Н., Фраг, Н., Фрумина, Н. // Сверхтвердые материалы. – 2008. – №1. – С. 23–30. 8. Solozhenko, V.L., Turkevich, V.Z., Holzapfel, W. // J. Phys. Chem. B – 1999. – Vol. 103, No. 15. – P. 2903–2905.

Надійшла до редколегії 25.01.08

УДК 546.87'42'41'56

Т. Войтенко, канд. хім. наук, С. Неділько, д-р хім. наук,
М. Зеленько, канд. хім. наук Д. Наумова, асп.

ВПЛИВ ЗАМІЩЕННЯ БІСМУТУ НА ВЛАСТИВОСТІ СПОЛУКИ $Bi_2Sr_2CaCu_2O_y$

Твердофазним методом з попереднім одержанням прекурсору синтезовано керамічні матеріали складу $Bi_{2-x}Sr_{2-x}CaCu_2O_{8+\delta}$ ($0 \leq x \leq 0,1$) та $Bi_{2-x}Sr_{2-x}Ca_{1+x}Cu_2O_{8+\delta}$ ($0 \leq x \leq 0,2$). Досліджено область гомогенності, структурні та електрофізичні характеристики, кисневу нестехіометрію систем від ступеня заміщення x та температури переходу у надпровідний стан T_c . Показано, що зміна величини кисневого індексу не призводить до зміни структури кристалічної ґратки і практично не змінює критичну температуру.

The samples $Bi_{2-x}Sr_{2-x}CaCu_2O_{8+\delta}$ ($0 \leq x \leq 0,1$) and $Bi_{2-x}Sr_{2-x}Ca_{1+x}Cu_2O_{8+\delta}$ ($0 \leq x \leq 0,2$) were synthesized using the ceramic technique with precursor. For $Bi_{2-x}Sr_{2-x}CaCu_2O_{8+\delta}$ and $Bi_{2-x}Sr_{2-x}Ca_{1+x}Cu_2O_{8+\delta}$ a homogeneity region, structural parameters, electrophysical properties, oxygen nonstoichiometry depend on their composition (x) and T_c^{on} value was study. Shown, that the value of T_c^{on} does not depend on the value of oxygen index δ .

Вступ. Одним з найперспективніших високотемпературних надпровідників (ВТНП) є сполука $Bi_2Sr_2CaCu_2O_y$ (Bi2212). ВТНП на основі купрату бісмуту вже знайшли своє застосування у мікроелектроніці, медицині та техніці [6]. На сьогодні його електрофізичні властивості досить детально досліджені в залежності

від кисневої нестехіометрії і катіонного складу. Відомо, що введення домішкових іонів впливає на властивості ВТНП кераміки складу Bi2212, а найбільш суттєво властивості фаз-гомологів у системі Bi-Sr-Ca-Cu-O змінюються при зміні співвідношення Ca/Sr [10]. Особливості кристалічної будови сполук складу Bi2212 дають мож-

© Войтенко Т., Неділько С., Зеленько М., Наумова Д., 2008

ливість шляхом варіювання катіонного складу, зокрема заміщення $\text{Bi}^{3+}/\text{Sr}^{2+}$ та $\text{Bi}^{3+}/\text{Ca}^{2+}$, змінити співвідношення Ca/Sr і вивчити його вплив на властивості даних сполук [1-2,4-5,9].

Об'єкт та мета дослідження. Метою даної роботи є дослідження впливу заміщення $\text{Bi}^{3+}/\text{Sr}^{2+}$ та $\text{Bi}^{3+}/\text{Ca}^{2+}$ на електрофізичні властивості, структурні параметри і кинетичну нестехіометрію ВТНП кераміки складу Bi_{2212} .

Полікристалічні зразки складних купратів бісмуту складу $\text{Bi}_{2+x}\text{Sr}_{2-x}\text{CaCu}_2\text{O}_y$ та $\text{Bi}_{2-x}\text{Sr}_2\text{Ca}_{1+x}\text{Cu}_2\text{O}_y$ ($0 \leq x \leq 0,2$) одержували двоступінчастим твердофазним методом з використанням прекурсору [3]. Всі вихідні речовини були кваліфікації не нижче "х.ч.". Вміст катіонів кальцію, стронцію і міді визначали методом трилонометричного титрування [8]. На першій стадії відбувався синтез прекурсора. Порошки SrCO_3 , CaCO_3 , CuO змішували в стехіометричному відношенні 2:1:2, ретельно перетирали і відпалювали в печі при температурі 800°C протягом 12 годин. На ІЧ-спектрах перевіряли повноту відпалення CO_3^{2-} -іонів. До прекурсору додавали розраховані кількості оксиду бісмуту, ретельно гомогенізували суміш в агатовій ступці, пресували таблетки і відпалювали при 840°C протягом 72 годин з проміжним перетиранням.

ІЧ-спектри поглинання продуктів відпалювання записували на спектрофотометрі UR-10 в області $1200\text{--}1800\text{ см}^{-1}$, пресуючи таблетки з KBr.

Фазовий склад і параметри кристалічних ґраток визначали рентгенографічним методом на порошках

(ДРОН-3м; CuK_α випромінювання з Ni-фільтром). Дифрактограми записували зі швидкістю $1^\circ/\text{хв}$.

Резистивні вимірювання проводили в інтервалі температур $300\text{--}78\text{ К}$ стандартним чотирьохконтактним методом з використанням індій-галієвої евтектики.

Вміст кисню визначали методом йодометричного титрування [2].

Результати та їх обговорення. Рентгенографічні дослідження показали, що в системі $\text{Bi}_{2+x}\text{Sr}_{2-x}\text{CaCu}_2\text{O}_y$ ($0 \leq x \leq 0,1$) зі збільшенням ступеня заміщення x спостерігається збільшення параметрів a та c (табл.1). Одночасно з цим відбувається збільшення об'єму комірки кристалічної ґратки ΔV . Це пов'язано з меншими значеннями іонних радіусів Bi^{3+} ($r=1,16\text{ нм}$), в порівнянні з іонним радіусом Sr^{2+} ($r=1,26\text{ нм}$). У системі $\text{Bi}_{2-x}\text{Sr}_2\text{Ca}_{1+x}\text{Cu}_2\text{O}_y$ ($0 \leq x \leq 0,2$) зі збільшенням ступеня заміщення x спостерігається зменшення параметрів a , c та об'єму елементарної комірки (табл.1), що пов'язано з більшим значенням іонного радіусу Bi^{3+} ($r=1,16\text{ нм}$), в порівнянні з іонним радіусом Ca^{2+} ($r=1,12\text{ нм}$).

Показано що область гомогенності для системи $\text{Bi}_{2+x}\text{Sr}_{2-x}\text{CaCu}_2\text{O}_y$ складає $0 \leq x \leq 0,1$, для системи $\text{Bi}_{2-x}\text{Sr}_2\text{Ca}_{1+x}\text{Cu}_2\text{O}_y$ - ($0 \leq x \leq 0,2$). При більших значеннях x поряд з фазою Bi_{2212} у зразках спостерігаються домішки фази Bi_{2201} , а також Ca_2CuO_6 , SrCu_2O_3 , CuO . При цьому відбувається зміна параметрів в порівнянні з чистою Bi_{2212} фазою.

Таблиця 1

Параметри кристалічної ґратки та температура переходу у надпровідний стан для систем складу $\text{Bi}_{2+x}\text{Sr}_{2-x}\text{CaCu}_2\text{O}_y$ ($0 \leq x \leq 0,1$) та $\text{Bi}_{2-x}\text{Sr}_2\text{Ca}_{1+x}\text{Cu}_2\text{O}_y$ ($0 \leq x \leq 0,2$).

Склад	$a \pm 0,0001, \text{ нм}$	$c \pm 0,001, \text{ нм}$	$V \pm 0,001, \text{ нм}$	$T_c^{\text{он}}$
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$	0.3824	3.081	0,451	94
$\text{Bi}_{1,95}\text{Sr}_{2,05}\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$	0.3830	3.085	0,453	87
$\text{Bi}_{1,9}\text{Sr}_{2,1}\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$	0.3835	3.086	0,454	-
$\text{Bi}_{1,95}\text{Sr}_2\text{Ca}_{1,05}\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$	0.3818	3.078	0,449	88
$\text{Bi}_{1,9}\text{Sr}_2\text{Ca}_{1,1}\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$	0.3815	3.076	0,448	-
$\text{Bi}_{1,8}\text{Sr}_2\text{Ca}_{1,2}\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$	0.3812	3.073	0,447	-

Резистивні вимірювання зразків в системі $\text{Bi}_{2+x}\text{Sr}_{2-x}\text{CaCu}_2\text{O}_y$ ($0 \leq x \leq 0,1$) та $\text{Bi}_{2-x}\text{Sr}_2\text{Ca}_{1+x}\text{Cu}_2\text{O}_y$ ($0 \leq x \leq 0,2$) в інтервалі температур $77\text{--}300\text{ К}$ показали, що надпровідний перехід при температурі вище 77 К спостерігається лише для зразків зі ступенем заміщення $x=0,05$ (табл.1). Зразки з більшими значеннями x при температурах вище 77 К у надпровідний стан не переходять.

Пригнічення надпровідності у зразках можна пояснити зменшенням концентрації носіїв заряду. В надпровідних сполуках типу Bi_{2212} носіями електричного струму є дірки, а при гетеровалентному заміщенні дво-валентного кальцію на тривалентний катіон бісмуту, останні поставляють у кристалічну ґратку додаткові електрони, внаслідок чого зменшується концентрація носіїв заряду-дірок.

З деяких публікацій відомо, що для Bi -вмісних ВТНП-сполук надлишковий кисень не суттєво

впливає на властивості. Для перевірки цього факту було визначено вміст кисню у зразках $\text{Bi}_{2+x}\text{Sr}_{2-x}\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ ($0 \leq x \leq 0,1$) та $\text{Bi}_{2-x}\text{Sr}_2\text{Ca}_{1+x}\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ ($0 \leq x \leq 0,2$). Загальний вміст кисню у складається із оксидного і мобільного кисню (δ), наявність якого обумовлено присутністю міді зі ступенем окиснення +3.

В таблиці 2 показано зміну загального вмісту кисню (y) та вмісту мобільного кисню δ від ступеня заміщення (x) для зразків складу $\text{Bi}_{2+x}\text{Sr}_{2-x}\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ ($0 \leq x \leq 0,1$) та $\text{Bi}_{2-x}\text{Sr}_2\text{Ca}_{1+x}\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ ($0 \leq x \leq 0,2$), з якої видно, що збільшення x супроводжується зниженням загального вмісту кисню (y) до $y=8,18$ для системи $\text{Bi}_{2+x}\text{Sr}_{2-x}\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ та до $y=8,17$ в системі $\text{Bi}_{2-x}\text{Sr}_2\text{Ca}_{1+x}\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ в порівнянні з чистою Bi_{2212} фазою при відносній сталості δ .

Таблиця 2

Загальний (y) та мобільний (δ) вміст кисню для зразків складу $\text{Bi}_{2+x}\text{Sr}_{2-x}\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ ($0 \leq x \leq 0,1$) та $\text{Bi}_{2-x}\text{Sr}_2\text{Ca}_{1+x}\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ ($0 \leq x \leq 0,2$).

x	$y (\text{Bi}_2\text{Sr})$	$y (\text{Bi}_2\text{Ca})$	x	$\delta (\text{Bi}_2\text{Sr})$	$\delta (\text{Bi}_2\text{Ca})$
0	8.2	8.2	0	0.2	0.2
0.05	8.18	8.17	0.05	0.205	0.195
0.1	8.15	8.15	0.1	0.2	0.2
0.2		8.12	0.2		0.22

Подальше збільшення x ($x \geq 0,1$) призводить до зменшення вмісту активного кисню δ тепер при відносній

постійності y . Відносно постійне значення y в даному випадку вказує на входження надстехіометричного кис-

ню у звільненні в результаті гетеровалентного заміщення двовалентних іонів Sr^{2+} та Ca^{2+} на тривалентний катіон бісмуту структурні позиції у кисневій підгратці і поступовому насиченні вакантних позицій у шарах Bi_2O_2 киснем. Крім того, входження надлишкового кисню у дані позиції призводить до значного зменшення відстані між бісмут-кисневими шарами і параметра c в цілому у випадку $\text{Bi}^{3+}/\text{Ca}^{2+}$.

Варто відмітити, що зміна δ при відносній сталості у можлива внаслідок того, що на відміну від чистої Bi_2O_2 фази вміст загального кисню у є функцією не лише активного кисню δ , але й величини ступеня заміщення Ca^{2+} на Bi^{3+} .

В результаті експерименту досліджено зміну кисневого індексу та параметрів кристалічної ґратки для систем $\text{Bi}_{2+x}\text{Sr}_{2-x}\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ ($0 \leq x \leq 0,1$) та $\text{Bi}_{2-x}\text{Sr}_2\text{Ca}_{1+x}\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ ($0 \leq x \leq 0,2$) від складу. Показано, що між властивостями даних систем і вмістом кисню, на відміну від інших ВТНП, однозначного зв'язку не виявляється.

1. Бобылев, И.Б., Морычева, В.Н., Романов, Е.П., и др. Влияние замещения висмута, стронция, кальция на свойства соединения

$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$. // Сверхпроводимость: физика, химия, техника.-1993.-Т. 6, №9. - С. 1863-1877. 2. Захарчук, Н.Ф., Федина, Т.П., Борисова, Н.С. Определение кислорода в ВТСП материалах методом йодометрии. Новые возможности и перспективы метода. // Сверхпроводимость: физика, химия, техника.-1991.-Т. 4, №7.-С. 1391-1399. 3. Неділько, С.А., Войтенко, Т.А. Содержание кислорода и свойства системы $\text{Bi}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+z}$, (Ln - La, Nd, Y, Ho, Lu). // Укр. хим. журн. - 2007. - Т. 73, №7-8. - С. 80-84. 4. Неділько, С.А., Голубева, И.В., Зенькович, Е.Г., Мороз, А.Л., Неділько, Л.Ф. Влияние замещения в ВТСП фазах $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ // Укр. хим. журн. - 2002. - Т. 68, №8. - С. 82-85. 5. Нукифорова, Г.Е., Лазарев, В.Б., Шаплыгин, И.С. Висмутосодержащие оксидные высокотемпературные сверхпроводники // Неорг. материалы. - 1992. - Т. 28, №3.-С. 453-471. 6. Третьяков, Ю.Д., Гудилин, Е.А. Химические принципы получения металлооксидных сверхпроводников. // Успехи химии. - 2000. - Т. 69, №1. - С. 1-34. 7. Третьяков, Ю.Д., Оськина, Т.Е., Путляев, В.И. Проблемы синтеза и термообработки висмустронций-кальциевых сверхпроводящих купратов. // Журн. неорг. хим. - 1990. - Т. 35, №7. - С. 1635-1644. 8. Шеварцбаха, Г., Флашка, Г. Комплексометрическое титрование. М.: Химия, 1970. - 360с. 9. Niu, H., Fukushima, N., Ando, K. Effect of oxygen content and strontium calcium ratio on superconducting properties in bismuth strontium calcium copper oxide ($\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{Ca}_{1+x}\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$). // Jpn. J. Appl. Phys. - 1988. - Vol. 27, №27.- P. L1442-L1444. 10. Taraskon, J.M., Le Page, Y., Barbour, P., Hull, G.W., et al. Crystal structure and physical properties of the superconducting phase $\text{Bi}_4(\text{Sr.Ca})_6\text{Cu}_4\text{O}_{16+x}$ // Phys. Rev. B. - 1989. - Vol. 37, №16. - P. 9382-9389.

Надійшла до редколегії 08.02.08

УДК 541.183:546.87

О. Циганович, асп., О. Легенчук, мол. наук. співроб, А. Трохимчук, д-р хім. наук

ОСОБЛИВОСТІ КОНЦЕНТРУВАННЯ БІСМУТУ(III) ТА ЙОГО ВИЗНАЧЕННЯ В ФАЗІ СИЛІКАГЕЛІВ З ПРИЩЕПЛЕНИМИ ДО ПОВЕРХНІ 3-МЕРКАПТОПРОПІЛЬНИМИ ГРУПАМИ

Встановлені оптимальні умови сорбції бісмуту(III) на силікагелях, які хімічно модифіковані 3-меркаптопропільными групами (МПС). Досліджена сорбційна активність МПС в оптимальних умовах по відношенню до бісмуту(III) в залежності від ступеня заповнення поверхні прищепленими лігандами та від геометричних параметрів матриці. Встановлено, що незалежно від концентрації прищеплених груп, на поверхні МПС утворюються переважно комплекси складу $\text{Bi:SH} \sim 1:2$. Показано, що МПС можна використовувати для сорбційно-фотометричного визначення бісмуту(III), при обробці сорбату розчином тіосечовини межа фотометричного визначення бісмуту в фазі сорбента складає $1 \text{ мкг} / 0,1 \text{ г}$ МПС.

Optimum conditions of the bismuth(III) sorption on the silica gels, chemically modified by mercaptopropyl groups (MPS), are established. The sorption activity of MPS in optimal conditions in relation to bismuth(III) depending on the degree of surface filling by grafted groups and on the geometric parameters of matrix was researched. It was established, that, independently of a concentration of grafted groups on the surface of MPS, complexes with composition $\text{Bi:SH} \sim 1:2$ are mostly formed. It is shown, that MPS can be used for sorption-photometric determination of bismuth. Upon the treatment of the sorbate by thiourea solution the level of photometric determination of bismuth in the sorbent phase is $1 \text{ } \mu\text{kg}/0,1 \text{ g}$ of the MPS.

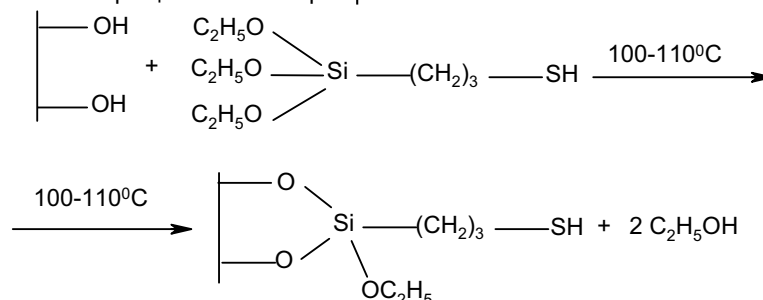
Вступ. Сірковмісні сорбенти активно використовуються для концентрування кольорових та благородних металів. Перевагами сорбційного методу являються селективність, простота експерименту, в багатьох випадках відсутність впливу матриці та висока ефективність [1].

Сірковмісні сполуки широко відомі, як реагенти для визначення бісмуту. Наприклад, жовті тіосечовинні комплекси бісмуту використовуються в фотометрії [3]. Тому, для концентрування та визначення бісмуту раніше був досліджений силікагель, хімічно модифікований алілпропілтіосечовинними групами (АПТСС) [5]. Була встановлена його висока сорбційна активність по відношенню до бісмуту (III), залежність складу поверхневих комплексів від розміру пор кремнеземної матриці, а також придатність АПТСС для сорбційно-фотометричного визначення Bi(III) . метою даної роботи було дослідити комплексотворюючі властивості по відношенню до Bi(III) силікагелів з прищепленими мер-

каптопропільными групами, які відрізняються між собою різним ступенем заповнення поверхні лігандами та геометричними параметрами матриці, та порівняти МПС з АПТСС.

Експериментальна частина. Робочий розчин $\text{Bi(NO}_3)_3$ готували розведенням стандартного зразку ($\text{C}_{\text{Bi(III)}} = 1 \text{ мг/мл}$ в 1 М HNO_3) з концентрацією бісмуту 10 мкг/мл . $0,1 \text{ М}$ розчин нітратної кислоти готували з фіксаналу.

МПС отримували на основі силікагеля Silika 60 фірми Merck (питома поверхня $\sim 370 \text{ м}^2/\text{г}$, середній діаметр пор 12 нм) [4]. Як модифікатор використовували 3-меркаптопропілтриетоксисилан (фірма Merck). Взаємодія поверхні силікагеля з модифікатором відбувалася при нагріванні та інтенсивному перемішуванні в толуолі протягом 6 годин за схемою:



Надлишок модифікатору видаляли відмиванням сорбентів толуолом в апараті Сокслета протягом 10 годин.

Ступінь заповнення поверхні прищепленими меркаптопропілними групами змінювали додаванням до силікагелю однієї маси різних кількостей 3-меркаптопропілтриетоксисилану. Концентрацію прищеплених груп визначали йодометрично: для цього в конічну колбу місткістю 100 мл зважували 1 г сорбенту та при перемішуванні додавали певний об'єм розчину йоду з концентрацією $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л до стійкого жовтого забарвлення. В аліквотній частині розчину після окислення титрували надлишок йоду $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л розчином тіосульфату натрію в присутності крохмалю до знебарвлення розчину. Концентрацію поверхневих меркаптогруп (ммоль/г) визначали за формулою:

$$C_{SH} = (V_i \cdot C_i - V_t \cdot C_t) / m,$$

де V_i , V_t – об'єми розчину йоду та тіосульфату відповідно, мл; C_i , C_t – концентрація йоду та тіосульфату (моль/л); m – наважка сорбенту [2].

Сорбцію бісмуту проводили в статичних умовах, для чого в контактні колби вносили 0,1 г МПС, до якого приливали 25 мл розчини бісмуту певної концентрації на фоні 0,1-3 М HNO_3 . Суміш інтенсивно перемішували на

магнітній мішалці протягом 10 хв (час, що забезпечує встановлення сорбційної рівноваги).

Рівноважну концентрацію $Bi(III)$ визначали на атомно-абсорбційному спектрофотометрі "Сатурн-3-П1" з полум'яною атомізацією в полум'ї суміші "пропан-бутан-повітря" при $\lambda = 223,1$ нм. Градувальний графік будували, використовуючи розчини $Bi(III)$ з концентрацією 1; 2; 3; 5; 8; 10 мкг/мл на фоні 0,1 М HNO_3 .

Результати та обговорення. Нами встановлено, що при контакті розчинів бісмуту з МПС, за вказаними вище умовами сорбційна рівновага встановлюється на протязі двох хвилин.

Кількісне вилучення металу поверхневими групами досягається з 0,1 – 1 М нітратної кислоти. Збільшення концентрації HNO_3 до 3 М призводить до зниження ступеню вилучення до 45 %. можливо, це відбувається через окиснення поверхневих меркаптопропілних груп до дипропілдісульфідних.

На основі даних ізотерм сорбції була визначена сорбційна ємність сорбентів за бісмутом (рис 1).

Співставляючи ці данні з концентрацією прищеплених груп, встановлений склад поверхневих комплексів, який представлений в таблиці.

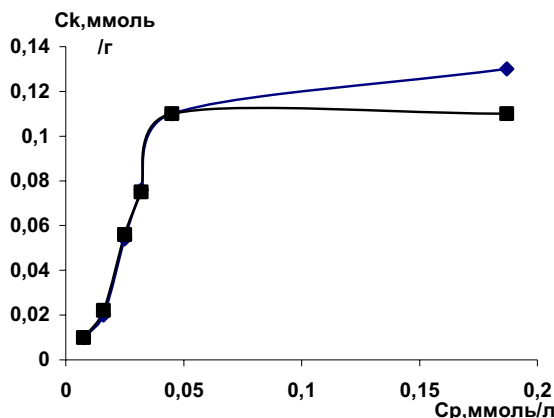


Рис. 1. Ізотерми сорбції бісмуту(III): 1 – на МПС-2, 2 – на МПС-3

Таблиця

Характеристики меркаптопропілних сорбентів

Скорочена назва сорбенту	Розміри частинок силікагелю, мм	Концентрація прищеплених груп, ммоль/г	Сорбційна ємність по відношенню до $Bi(III)$, ммоль/г	Склад поверхневого комплексу
МПС-1	0,06-0,1	0,36	0,12	$Bi:SH = 1:3$
МПС-2	0,06-0,1	0,25	0,12	$Bi:SH = 1:2$
МПС-3	0,06-0,1	0,2	0,11	$Bi:SH = 1:2$
МПС-4	0,06-0,1	0,11	0,06	$Bi:SH = 1:2$
МПС-5	0,16-0,2	0,22	0,11	$Bi:SH = 1:2$
МПС-6	0,32-0,5	0,1	0,07	$Bi:SH = 1:1$ або $1:2$

На МПС-1 (зі 100 % заповненням поверхні меркаптогрупами) утворюються комплекси з мольним співвідношенням $Bi:SH \sim 1:3$, а на решті сорбентів, незалежно від ступеню модифікування поверхні мольне співвідношення $Bi:SH \sim 1:2$. Таку взаємодію меркаптопропілних груп з атомом бісмуту можна пояснити їх "острівковим" розташуванням на поверхні кремнезему. Цей висновок підтверджується також однотиповим характером смуг в спектрах дифузного відбиття (СДВ) з максимумом поглинання при $\lambda = 370$ нм, незалежно від типу МПС сорбенту та концентрації сорбованого бісмуту (рис 2).

Для дослідження впливу характеристик сорбенту вилучали $Bi(III)$ на МПС з різним розміром частинок. Виходячи з ізотерм сорбції, сорбційна ємність для МПС-1 та МПС-5 складає 0,11 ммоль/г, на МПС-6 – 0,07 ммоль/г (рис 3).

Зі збільшенням розміру частинок кремнезему зменшується концентрація прищеплених груп та, відповідно, зменшується кількість координованих до бісмуту меркаптогруп. Це пояснюється зменшенням питомої поверхні ХМК зі збільшенням частинок кремнезему.

Комплекси бісмуту (III) на поверхні МПС мають слабе забарвлення. Жовтий колір сорбатів стає помітним при досить великих концентраціях (≥ 300 мкг на 0,1 г МПС бісмуту (III)). Цей факт говорить про недоречність використання МПС для визначення низьких концентрацій металу сорбційно-фотометрично. В той же час, сорбати бісмуту на АПТСС мають інтенсивне жовте забарвлення, починаючи зі вмісту Bi в зразках 1 мкг / 0,1 г сорбенту [4].

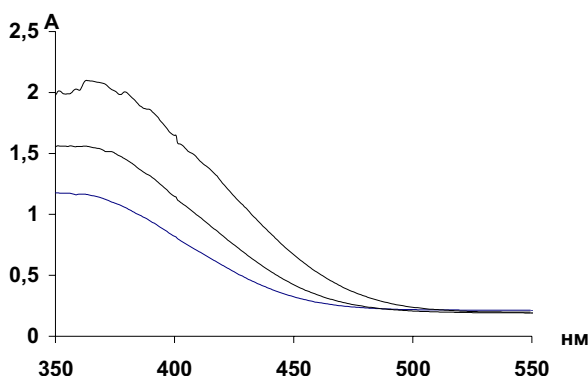


Рис.2. Спектри дифузного відбиття сорбатів Bi(III) на МПС-3 (заповнення меркаптогрупами – 50 %): 1 – 250 мкг Bi(III), 2 – 500 мкг Bi(III), 3 – 1,75 мг Bi(III), фон – 0,1 М HNO₃, m_{сорб} = 0,1 г

З метою десорбції бісмуту з поверхні МПС були використані розчини тіосечовини та розчин KJ. Кількісна десорбція 2 М розчином KJ на фоні 2 Н H₂SO₄ досягається в статичних умовах і дає можливість фотометрично визначати бісмут в розчині за помаранчевим забарвленням комплексу [BiI₄] з нижньою межею визначення 4 мкг/мл, що не є досить чутливим. При спробі елювати бісмут 10 % розчином тіосечовини було встановлено, що десорбція не відбувається, при цьому поверхня сорбатів інтенсивно забарвлюється в жовтий колір. В СДВ виникає максимум поглинання при $\lambda = 400$ нм, характерний для поглинання комплексів бісмута (III) з тіосечовиною в водних розчинах. Забарвлення виникає при низьких вмістах бісмуту (1 мкг / 0,1 г сорбенту). При цьому існує залежність між інтенсивністю забарвлення

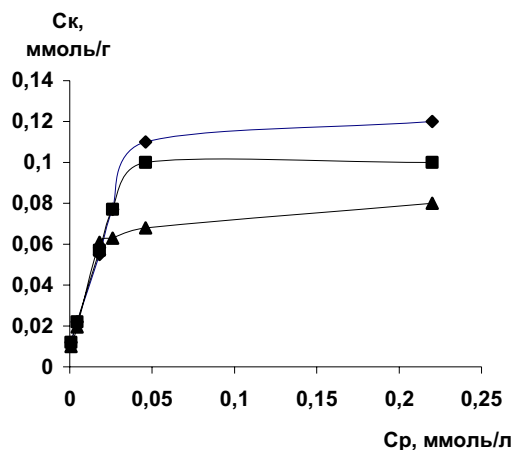


Рис.3. Ізотерми сорбції бісмуту(III): 1 – на МПС-1, 2 – на МПС-5, 3 – на МПС-6

та концентрацією металу, що можна використати для розробки методики сорбційно-фотометричного визначення бісмуту з використанням спектроскопії дифузного відбиття.

1. Модифицированные силикагели в сорбции, катализе и хроматографии / Под ред. Г.В. Лисичкина. - М., 1986. 2. Бабко, А.К., П'ятницький, І.В. Кількісний аналіз. - К., 1972. 3. Пилипенко, А.Т. Органічні реактиви в неорганічному аналізі. - К., 1972. 4. Тарасевич, Ю.И., Трофимчук, А.К., Легенчук, А.В., Иванова, З.Г. Структурные особенности силикагеля, модифицированного кремнийорганическими соединениями, по данным адсорбции паров воды и н-гексана // Коллоид. журнал. - 2004. - Т. 66, №1. - С. 88-94. 5. Trokhimchuk, A.K., Tsyganovich, E.A., Losev, V.N., Buyko, E.V. Processes of Bi (III) complex formation on silica gel surface chemically modified with thiocarbamide derivatives // Theoretical and experimental studies of interfacial phenomena and their technological applications : X Ukrainian-Polish Symposium, Lviv – Uzliissia, 2006.

Надійшла до редколегії 03.03.08

УДК 543.2, 542.61, 611.185.1

Н. Гонта, асп., С. Куліченко, канд. хім. наук.

ІНДУКОВАНА НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНА МІЦЕЛЯРНА ЕКСТРАКЦІЯ ДЛЯ КОНЦЕНТРУВАННЯ ЛАБІЛЬНИХ СУБСТРАТІВ

Розглянуто переваги та можливості міцелярної екстракції для концентрування фармпрепаратів та біологічно-активних речовин. Досліджено можливість застосування фенол-індукованого міцелярно-екстракційного концентрування лабільних субстратів з подальшим їх визначенням.

The advantage and possibility of the cloud point extraction for the preconcentrating of the pharmaceutical preparation and bio-active material were considered. Possibilities of application of the phenol - induced cloud point extraction for the preconcentrating of the labile substances are investigated.

Поширеним методом виділення, розділення та концентрування мікродомішок є екстракція органічними розчинниками. Однак вона характеризується низькими коефіцієнтами абсолютного концентрування та токсичністю розчинників. Тому сучасною альтернативою класичній екстракції може виступати міцелярна екстракція мікрокомпонентів фазами неіонних поверхнево-активних речовин (НПАР) при температурі помутніння [4, 13, 16]. Перспективність міцелярно-екстракційного концентрування зумовлена високою селективністю, ефективністю та досягненням високих коефіцієнтів концентрування при використанні для аналізу невеликих об'ємів проби. Використання міцелярно-екстракційного концентрування забезпечує екобезпечність, дешевизну, простоту та зручність аналітичної методики у порівнянні з екстракцією органічними розчинниками [1, 9, 17]. Крім того, міцелярна екстракція легко поєднується із спектроскопічними, хроматографічними і електрографічними методами аналізу, що сприяє ефективному використанню методу при створенні гібридних аналітичних методик [8, 11]. Використання міцелярно-екстракційного

концентрування дозволяє підвищити чутливість гібридних аналітичних методик в десятки та сотні разів, що є ефективним при визначенні мікрокількостей органічних субстратів, у тому числі фармпрепаратів у лікарських формах та біологічних рідинах.

Так, у роботі [19] запропонований комбінований метод визначення теразоцину з використанням міцелярної екстракції та флуориметричного детектування. Міцелярну екстракцію проводили за допомогою НПАР PONPE 7,5. На основі отриманих даних розроблені оптимальні умови визначення теразоцину. Межа виявлення та визначення теразоцину становлять $1,11 \cdot 10^{-5}$ і $3,7 \cdot 10^{-5}$ мг/мл, відповідно. На думку авторів, міцелярна екстракція при температурі помутніння з флуоресцентною детекцією представляє перспективний підхід в області фармацевтичної продукції та клінічному контролі ліків. Розроблена комбінована методика задовольняє вимогам контролю фармацевтичних препаратів, та може бути використана для контролю теразоцину в фармацевтичних зразках та біологічних рідинах.

В роботі [14] описується метод виділення білків казеїну з коров'ячого молока міцелярною екстракцією та їх визначення мас-спектрометричним методом (MS MALDI-TOF). В якості НПАВ використовували Triton X-114. Для пониження точки помутніння до кімнатних температур застосовували електроліт NaCl. Дослідження проводили при кімнатній температурі. За таких умов вміст білка в міцелярній та водній фазах становив 923 ± 66 та 67 ± 2 мг/мл, відповідно. Лише за 15 хвилин екстракції з мінімальними затратами було досягнуто високих коефіцієнтів розділення білків казеїну від інших білків молока (α -лактальбуміну та β -лактоглобуліну). Показано, що міцелярна екстракція – ефективний метод для виділення та розділення білків казеїну без попередньої пробопідготовки. Після міцелярно-екстракційного концентрування та мас-спектрометричного визначення, не отримали суттєвих відмінностей (відхилення $< 0,80\%$) між експериментально отриманою і теоретичною молярною маси білка молока корови.

Авторами [12] запропонована методика хроматографічного визначення етофенпрокса в природному зразку з попереднім міцелярно-екстракційним вилученням в фазу аніонного ПАВ додецилсульфонат натрію (sodium dodecanesulfonate). Чутливість розробленої методики становить $0,01\text{--}0,004$ мг/л при відносній похибці меншій ніж 7% . Розроблена методика є швидким, простим, чутливим, зручним методом контролю етофенпрокса у водних пробах.

У роботі [3] розроблено методику визначення хлорпромазіна в плазмі крові методом іон-парної оберненофазової ВЕРХ: вивчення фармакокінетики хлорпромазіна на кроликах. Хлорпромазін – один із сильнодіючих нейролептиків фенотіазінового ряду з різко вираженим седативним ефектом – широко використовується в психіатрії. Ступінь вилучення становить 72% . межа визначення $-0,01$ мкг/л. Розроблена методика апробована при вивченні фармакокінетики хлорпромізану в організмі експериментальних тварин (кроликів). Запропонована методика є перспективною для дослідження метаболізму хлорпромізану.

Авторами [18] запропонований метод міцелярно-екстракційного концентрування для визначення ескуліну та ескулетину в Cortex fraxini методом вискоефективної рідинної хроматографії (ВЕРХ). Cortex fraxini, який знаходиться в сухій оболонці різноманітних видів fraxini chinensis Roxb, має терапевтичний жаропонижачий ефект і здатність до виведення токсинів, підтримки печінки та покращення зору. Звичайно для визначення ескуліну та ескулетину в C. fraxini використовують – ВЕРХ, що характеризується рядом недоліків: використання великих об'ємів токсичного розчинника, тривалий час екстракції. Альтернативою екстракційним методам виступає міцелярно-екстракційне концентрування. Як екстрагент використовувався неіонний ПАВ Genapol X-080. У роботі оптимізували умови екстракції. В порівнянні з метанолом, який використовувався в Китайській Фармакопеї (випуск 2005) для екстракції C. fraxini, ефективність вилучення 5% Genapol X-080 досягла більш високих значень.

Авторами [2] розроблена методика визначення проксодолола в сировотці крові з використанням оберненофазової вискоефективної рідинної хроматографії. Проксодолол (5-[2-(3-трет-бутилоаміно-2-гідроксіпропoxi)феноксиметил]-3 метил-1,2,4-оксадіазола гідро хлорид) відноситься до антиаритмікам групи II. Встановлено, що ступінь вилучення проксодолола із сировотки становить 80% . межа визначення – $0,015$ мкг / $0,5$ мл сировотки. Розроблена методика апробована при визначенні фармакокінетичних параметрів у кроликів після перорального введення 40 мг проксодолола. На думку авторів, розроблений метод кількісного визначення проксодолола у сировотці крові є специфічним, точним,

відтворюваним і повністю придатним для вивчення фармакокінетики різних лікарських форм препаратів.

У роботі [6] запропонований метод міцелярної рідинної хроматографії для визначення бензодіазепінів у сировотці крові: бромазепаму, діазепаму, флунітразепаму, халазепаму, медазепаму, нітразепаму, оксазепаму та тетразепаму. Зразки сироватки були безпосередньо введені в систему і елюйовані менш, ніж через 22 хвилини, відповідно до їх полярності. межа визначення становить $2\text{--}6$ та $4\text{--}18$ нг/мл для водного розчину і зразку сировотки, відповідно. Відтворюваність та точність перевірені на трьох різних концентраціях ліків. Відносне стандартне відхилення становить $0,4\text{--}12,7\%$. метод, порівняно зі звичайною вискоефективною рідинною хроматографією, яка використовує водно-метанольний розчин $5:5$, є простим, не потребує попереднього вилучення аналіту, дозволяє визначати будь-які концентрації бензодіазепінів в клінічному аналізі.

Досліджено вплив основних факторів (концентраційних умов, кислотності розчинів) на ефективність вилучення нодиларін-Р в міцелярну фазу катіонної ПАВ Aliquat-336 [21]. На основі отриманих даних розроблена методика визначення нодиларін-Р у природній воді методом оберненофазової ВЕРХ з попереднім міцелярно-екстракційним концентруванням. Чутливість методики становить $1,3$ нг/мл при відносній похибці визначення $6,4\%$.

Методика спектрофотометричного визначення парацетамолу в сечі з попереднім міцелярно-екстракційним концентруванням [10] базується на кислотному гідролізі парацетамолу до *p*-амінофенолу (ПАФ) та наступному вилученні *p*-амінофенолу у вигляді комплексу з 2-(2-гідроксифеніл)-1Н-бензимидазолом у фазу неіонної ПАВ Triton X-100. Розшарування фаз проходить при кімнатній температурі при додаванні Na_2SO_4 . Цей факт свідчить про перевагу даного методу перед іншими видами міцелярної екстракції, які потребують високих температур. Застосування міцелярно-екстракційного концентрування дозволяє зменшити межі визначення з $1,5\text{--}12$ мг/мл до $0,14\text{--}1,5$ мг/мл. Запропонований міцелярно-екстракційний спектрофотометричний метод може бути використаний для визначення парацетамолу та *p*-амінофенолу в різноманітних фармацевтичних, природних та біологічних рідинах. Розроблені умови застосовані при визначенні парацетамолу в сечі. Оригінальність запропонованого методу – використання фотометричного детектування з міцелярно-екстракційним концентруванням неіонним ПАВ Triton X-100 при кімнатній температурі. Розроблений метод конкурує з більшістю спектрофотометричних методів запропонованих у літературі. Однак визначення амінофенолу в присутності парацетамолу в міцелярних системах за цих умов обмежене.

Методика визначення антиепілептичних препаратів (карбамазепіну, фенобарбіталу, фенітоїну) в сировотці крові методом міцелярної рідинної хроматографії розроблена авторами [15]. Метод базується на моделюванні режиму елюювання антиепілептичних препаратів гібридною міцелярною рухомою фазою натрій додецилсульфат – бутанол. У роботі оптимізували умови методики. Міцелярна рідина хроматографія дозволяє визначати фармацевтичні препарати в фізіологічних рідинах без попереднього відділення присутніх в них білків та при безпосередньому введенні проби. Метод забезпечує повне розділення та визначення сумішей з двох і трьох антиепілептиків.

Таким чином розглянуті методики свідчать, що для ефективного концентрування фармацевтичних препаратів та біологічних об'єктів необхідно використовувати неіонні ПАВ з низькими температурами, що сприяє ста-

більшості компоненту та об'єкту під час міцелярно-екстракційного концентрування. Понизити температуру помутніння у розчинах неіонних ПАР можна введенням різноманітних добавок, зокрема, кислот, електролітів, кислотних органічних субстратів [пару силекс]. Однак, найбільш ефективно зниження величини T_p розчинів НПАР спостерігається у присутності фенолу, що дозволяє розглядати низькотемпературну "фенол-індуковану" міцелярну екстракцію як самостійний метод зі своїми перевагами та найбільш придатними об'єктами концентрування [5,7,20].

Так, авторами [20] вивчена солюбілізація фенолів в неіонні поверхнево-активні речовини. Досліджено точки помутніння та фазові зміни при солюбілізації фенолів, крезолів, ксилітолів та бензойної кислоти. Точка помутніння неіонних поверхнево-активних речовин чутлива до присутності домішок в розчині, які можуть або підвищувати або понижувати її. Залежність між точкою помутніння та концентрацією домішки нелінійна і дуже змінюється в різних системах. Точка помутніння водного розчину поліоксиетилену гексадеканола (cetomacrogol) була понижена бензойною кислотою до 44° та фенолом, о-, м-, та п-крезолом, ксиліолом до кімнатної температури. Температурно-концентраційна залежність була нелінійною, тому бензойна кислота детально не досліджувалась. Досліджено, що температура помутніння водного розчину поліоксиетилену гексадеканола різко знижується до кімнатної при збільшенні концентрації фенолу, крезолу або ксилітолу. Сильний вплив фенолів на температуру помутніння зумовлений утворенням водневих зв'язків в оксиетиленовому ланцюзі, розташуванням молекул уздовж нього та їх солюбілізацією в міцелярному середовищі. Концентрації, що потрібні для пониження точки помутніння до 25 °С, оберненопропорційно пов'язані з гідрофобністю фенолів. Вільні та міцелярнозв'язані концентрації вимірювались для серії розчинів фенолу та використовувались для вивчення механізму помутніння.

Авторами [22] запропонована методика очистки стічних вод від фенолу та бензильового спирту, використовуючи міцелярну екстракцію. Як екстрагенти використовували розчини жирних або оксиспиртів ($n\text{-C}_{12}\text{E}_4$, $n\text{-C}_{12}\text{E}_6$, $\text{Oxo-C}_{10}\text{E}_3$, $\text{Oxo-C}_{13}\text{E}_9$). Проводили екстракцію 0,15 % розчинів фенолу та бензильового спирту. Зразок змішували з розчином поверхнево-активної речовини і нагрівали до точки помутніння. Присутність фенолу або знижує точку помутніння неіонних ПАР. Показано, що вплив фенолу найбільший при низькій концентрації ПАР. За допомогою методу міцелярної екстракції досягається ступінь вилучення для фенолу $\approx 95\%$, для бензильового спирту $\approx 90\%$. Проте, суттєвим є вплив температури на ступінь вилучення: при підвищенні температури системи вище точки помутніння, його значення падають. На вилучення речовин у міцелярну фазу впливає розчинність їх у воді: бензильовий спирт менш розчинний у воді і гірше вилучається. Показано, що міцелярна екстракція подібна до екстракції класичними органічними розчинниками і може конкурувати з іншими методами для очищення стічних вод від органічних токсичних речовин, такими як фізико-хімічна дистиляція, ультрафільтрація. Досліджувались декілька систем $\text{H}_2\text{O}/\text{НПАР}/\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, де НПАР – Triton X-100 та X-114, NONAROX 575, Triton N-101, Triton DF-12 та DF-16. концентрація фенолу по масі становила 0,15 %. Досліджено ефективність вилучення фенолу в міцелярну фазу, об'єм фази, оптимальні умови екстракції: концентрації фенолу та НПАР. Вивчено термодинаміку системи для опису та передбачення її властивостей. Показано, що об'єм міцелярної фази зменшується з підвищенням температури та при високому розчиненні НПАР. Крім того, є можливість відновлення реагенту з використанням $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Низькотемпературні варіанти міцелярної екстракції вбачаються досить перспективними для концентрування фармпрепаратів. Тому у роботі розглянуті можливості фенол-індукованої міцелярної екстракції в цілях концентрування фармпрепаратів.

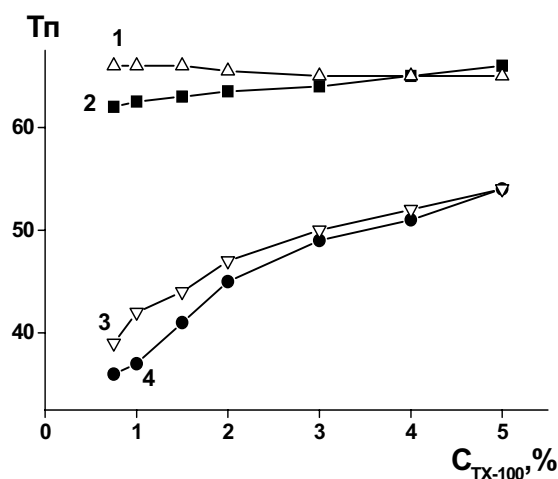


Рис. Залежність температури помутніння розчинів (1) в присутності фурсеміду (2), фенолу (3), фенолу і фурсеміду (4) від концентрації вихідних розчинів неіонної ПАР. $C_{\text{Ph-OH}} = 0,5\%$, $C_{\text{фур}} = 0,001$ моль/л

Реагенти та апаратура. У роботі використовували неіонну ПАР Triton X-100 ("Merck"), що являє собою 4-(1,1,3,3-тетраметилбутил)феніл-поліетиленгліколь (4-(C₈H₁₇)C₆H₄(OCH₂CH₂)₁₀OH). Фенол був кваліфікації "ч.д.а". Робочі розчини Triton X-100, фенолу та фурсеміду готували розчиненням точної наважки у дистильованій воді. Кислотність розчинів вимірювали за допомогою рН-метра "pH-340" із скляним електродом ЭСЛ-43-07.

Методика експерименту. Охолоджені до 3 °С водні розчини НПАР відомої концентрації, що містили всі необхідні компоненти, поміщали у калібровані мірні циліндри об'ємом 10 см³, закріплювали в штативі, занурювали у водяну баню і нагрівали до температури помутніння. Температуру контролювали за допомогою термометрів, занурених у циліндри та безпосередньо у водяну баню. Нагрівання розчинів проводили зі швидкі-

стю $\sim 1^\circ\text{C}/\text{хв}$. Температуру помутніння реєстрували при появі характерної опалесценції розчинів. За рахунок більшої густини мицелярної фази у порівнянні із густиною водної фази, утворювана фаза НПАР збиралась на дні мірного циліндра. Час фазового розшарування становив 15-30 хвилин.

Результати та їх обговорення. У роботі вивчено фазоутворення у системі на основі неіонної ПАВ Triton X-100 у присутності фурсеміду та фенолу. Так, помутніння й розшарування фаз в 10 мл 1 %-ного розчину НПАР спостерігається при 66°C . В аналогічних умовах у присутності 0,5 % фенолу значення T_p становить 39°C . Зниження температури помутніння у досліджуваній системі можна пояснити частковим заміщення молекул води у сольватній оболонці НПАР фенолом, водень гідроксильної групи якого також може утворювати водневі зв'язки із атомами поліоксietiленового ланцюгу молекули Triton X-100.

Введення в досліджені системи 0,001 моль/л добавок фурсеміду веде до додаткового зменшення температури помутніння досліджуваних розчинів на 4°C в обох випадках.

Висновок. Встановлено, що введення у водні розчини НПАР фенолу призводить до суттєвого зниження температури помутніння. Таким чином, низькотемпературні варіанти мицелярної екстракції вбачаються досить перспективними для концентрування лабільних субстратів.

1. Дорошук, В.О., Куліченко, С.А. Концентрирование кадмия фазами неионного ПАВ ОП-10 при температуре помутнения // Журн. аналит. хим. - 2005. - Т. 60, №5. - С. 458-463. 2. Логанова, И.В., Богомолова, Н.С., Чистяков, В.В. Определение проксодолола в сыворотке крови с использованием ВЕЖХ. // Хим.-фарм. журн. - 2006. - Т. 40, №2. - С. 44-46. 3. Рухадзе, М.Д., Окунджава, В.М., Алексиевили, М.М., и др. Определение хлорпромазына в плазме крови методом ион-парной ВЕЖХ: изучение фармакокинетики хлорпромиазана на кроликах // Хим.-фарм. журн. - 1999. - Т. 33, №7. - С. 41-43. 4. Штыков, С.Н. Химический анализ в нанореакторах: основные понятия и применение // Журн. аналит. химии. - 2002. - Т. 57, №10. - С. 1018-1028. 5. Briganti, G., Puvvada, S., Blankschtein, D. Effect of Urea on Micellar Properties of Aqueous Solutions of Nonionic Surfactants // J. Phys. Chem. - 1991. - Vol. 95, №22. - P. 8989-8995. 6. Capella-Peiro, M., Bose, D., Gil-Agust, A., Esteve-Romero, J. Direct injection micellar liquid chromatographic

determination of benzodiazepines in serum // Journal of Chromatography B. - 2002. - Vol. 780. - Т. 40, №2. - P. 241-249. 7. Donbrow, M., Azaz, E. Solubilization of Phenolic Compounds in Nonionic Surface-Active Agents. II. Cloud Point and Phase Changes in Solubilization of Phenol, Cresols, Xylenols, and Benzoic Acid // Journal of Colloid and Interface Science. - 1976. - Vol. 57, №1. - P. 20-27. 8. Doroschuk, V.O., Kulichenko, S.A., Lelyushok, S.O. The influence of substrate charge and molecular structure on interphase transfer in cloud point extraction systems // J. Colloid Interface Sci. - 2005. - Vol. 291, №1. - P. 251-255. 9. Doroschuk, V.O., Lelyushok, S.O., Ishchenko, V.B., Kulichenko, S.A. Flame atomic absorption determination of manganese (II) in natural water after cloud point extraction // Talanta. - 2004. - Vol. 64, №4. - P. 853-856. 10. Filik, H., Sener, I., Cekic, S.D., et al. Spectrophotometric Determination of Paracetamol in Urine with Tetrahydroxycalix arene as a Coupling Reagent and Preconcentration with Triton X-114 Using Cloud Point Extraction // Chem. Pharm. Bull. - 2006. - Vol. 54, №6. - P. 891-896. 11. Garrido, M., Di Nezio, M.S., Lista, A.G., et al. Cloud-point extraction/preconcentration on-line flow injection method for mercury determination // Anal. Chim. Acta. - 2004. - Vol. 502, №2. - P. 173-177. 12. Guifang Jia., Chenglu Bi., Qiuxia Wang., et al. Determination of Etifenprox in environmental samples by HPLC after anionic surfactant micelle-mediated extraction (coacervation extraction) // Anal. Bioanal. Chem. - 2006. - Vol. 384. - P. 1423-1427. 13. Hinze, W.L., Pramauro, E.A. Critical review of surfactant-mediated phase separations (cloud point extractions): theory and applications // CRC Crit. Rev. Anal. Chem. - 1993. - Vol. 24, №2. - P. 133-177. 14. Lopes, A.S., Garcia, J.S., Catharino, R.R., et al. Cloud point extraction applied to casein proteins of cow milk and their identification by mass spectrometry // Anal. Chim. Acta. - 2006. - Vol. 590. - P. 166-172. 15. Martinavarro-Dominguez, A., Capella-Peiro, M., Gil-Agusti, M., et al. Therapeutic Drug Monitoring of Anticonvulsant Drugs by Micellar HPLC with Direct Injection of Serum Samples // Clinical Chem. - 2002. - Vol. 48, №10. - P. 1-7. 16. Quina, F.H., Hinze, W.L. Surfactant-mediated cloud point extractions: an environmentally benign alternative separation approach // Ind. Eng. Chem. Res. - 1999. - Vol. 38, №11. - P. 4150-4168. 17. Shariati, S., Yamini, Y. Cloud point extraction and simultaneous determination of zirconium and hafnium using ICP-OES // J. Colloid Interface Sci. - 2006. - Vol. 298, №1. - P. 419-425. 18. Shi, Z., Zhu, X., Zhang, H. Micelle-mediated extraction and cloud point preconcentration for the analysis of aesculetin and aesculetin in Cortex fraxini by HPLC // Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis. - 2007. - Vol. 44. - P. 867-873. 19. Wang, C.C., Luconi, M.O., Masi, A.N., et al. Determination of terazosin by cloud point extraction-fluorimetric combined methodology // Talanta. - 2007. - Vol. 27. - P. 1779-1783. 20. Wang, Z., Zhao, F., Li, D. Determination of solubilization of phenol at coacervate phase of cloud point extraction // Colloids Surfaces. - 2003. - Vol. 216, №1-3. - P. 207-211. 21. Yu, H., Man, B.K., Chan, L., et al. Cloud-point extraction of nodularin-R from natural waters // Analytica Chimica Acta. - 2004. - Vol. 509. - P. 63-70. 22. Yu, H., Man, B.K., Chan, L.L., et al. Cloud-point extraction of nodularin-R from natural waters // Anal. Chim. Acta. - 2004. - Vol. 509. - P. 63-70.

Надійшла до редколегії 17.03.08

УДК 541.122; 536.7

В. Судацова, д-р хім. наук, М. Шевченко, студ., В. Єременко, інж.

ТЕРМОДИНАМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СПЛАВІВ СИСТЕМИ SI-MG

Методом калориметрії при 1200 K визначені парціальні ентальпії змішування розплавів системи кремній-магній, і змодельовані термодинамічні активності компонентів з координат лінії ліквідусу.

Thermochemical properties of alloys in system silicon-magnesium are defined by calorimetric method at 1200 K, and thermodynamic activities of components are modeled from liquidus coordinates.

Вступ. Силіцій та силіційвмісні лігатури використовують для розкиснення, легування сплавів, нанесення захисних покриттів, створення великих інтегральних схем та сонячних батарей. Всі ці процеси пов'язані з плавленням, тому для їх вдосконалення необхідні відомості про фізико-хімічні властивості рідких сплавів, основними з яких є термодинамічні. Систематичне вивчення термодинамічних властивостей рідких і твердих сплавів дозволяє встановити оптимальні умови їх одержання й експлуатації, а також поповнити бази даних.

Термодинамічні властивості розплавів Si-Mg вивчені ізопієстичним методом при 1350 K [8], методом точки кипіння при 1389 K [5] і калориметрії при 1130 K [7]. Так як між цими даними є розбіжності, ми уточнили ентальпії змішування розплавів Si-Mg методом калориметрії при 1200 K. Виявилось, що одержані у [8] і нами дані співпадають у межах експериментальних похибок. Згідно з нашими даними, інтегральна ентальпія розчинення до $X_{Si} \leq 0,09$ змінюється плавно, при $0,09 \leq X_{Si} \leq 0,14$

вона не залежить від складу, а для сплавів з $X_{Si} \geq 0,14$ зменшується і навіть приймає додатні значення. З цього ясно, що при $T = 1200\text{ K}$ і $X_{Si} = 0,09$ досягається межа розчинності силіцію у рідкому магнії.

Порівняння з діаграмою стану системи Si-Mg [3] показало, що у межах похибок експериментів границі розчинності співпадають (на діаграмі стану $X_{Si} = 0,09$).

Встановлено, що перша парціальна ентальпія розчинення кремнію складає $-52 \pm 3\text{ кДж/моль}$.

Встановлено, що результати [7-8] задовільно узгоджуються між собою. Використовуючи значення активностей силіцію у розплавах системи Si-Mg при 1350 K, встановлені ізопієстичним методом [8], і встановлені нами $\Delta \bar{H}_{Si}$ розраховані ентропії змішування. Встановлено, що $\Delta \bar{S}_{Si}$ у вивченому інтервалі складів є невеликими додатними величинами, а із збільшенням вмісту силіцію вона різко

зменшується і прямує у від'ємну область. Це пов'язано з тим, що при $x_{\text{Si}} = 0,333$ утворюється сполука, яка плавиться конгруентно, і при підході до цієї області відбувається упорядкування в розплаві. Враховуючи, що радіуси Si і Mg близькі, а потенціал іонізації магнію значно менший, ніж у силіцію, тому сильна міжчасткова взаємодія у розплавах системи Si-Mg є зрозумілою.

Система Mg-Si характеризується наявністю сполуки Mg_2Si , що плавиться конгруентно при 1085°C , і двох евтектик при мольних частках Mg 0.47 та 0.9884, при температурах 945°C та 637.6°C відповідно. Ентальпія утворення сполуки Mg_2Si наведена в [4] і дорівнює -26.3 кДж/моль.

Активності Si при температурі ліквідусу розраховані в інтервалі $0 \leq x_{\text{Mg}} \leq 0.47$ за рівнянням Шредера: $a_{\text{Si}} = \exp(\Delta S_{\text{пл}}(\text{Si}) \cdot (T_{\text{лік}} - T_{\text{пл}}(\text{Si})) / RT_{\text{лік}})$, а при $0.47 \leq x_{\text{Mg}} \leq 0.9884$ – за рівнянням Хауффе-Вагнера:

$$\Delta \mu(\text{Si}) = \Delta S_{\text{мелт}}(\text{Mg}_2\text{Si}) \cdot \left(-\frac{x_2}{x_2 - y_2} \cdot (T_{\text{мелт}} - T_{\text{лік}}) - y_2 \cdot \int_{y_2}^{x_2} \frac{T_{\text{мелт}} - T_{\text{лік}}}{(x_2 - y_2)^2} dx \right)$$

Інтегруванням рівняння Гіббса-Дюгема: $x_{\text{Mg}} \cdot d \ln \gamma_{\text{Mg}} + x_{\text{Si}} \cdot d \ln \gamma_{\text{Si}} = 0$ обчислено активності Mg розплавів Mg-Si. Ці значення можна порівняти із даними [2], де наведений тиск насиченої пари над розплавом Mg-Si. При температурах $1000-1300^\circ\text{C}$ леткістю Si можна знехтувати (так, при $T=1300\text{ K}$ $p(\text{Si})=0.0021\text{ Па}$). Отже, тиск насиченої пари над

розплавом є тиском Mg. Враховуючи це, ми оцінили активності Mg. Отримані значення активностей Mg хоч і не зовсім співпадають, проте виявляють чітку кореляцію між собою. Виявлено, що коефіцієнт активності Si розплавів Mg-Si в інтервалі $0 \leq x_{\text{Mg}} \leq 0.47$ складає 1-0.7, тоді як активність Mg розплавів Mg-Si швидко зменшується в інтервалі $x_{\text{Mg}} 0.7 \leq x_{\text{Mg}} \leq 1$ (рис.1а).

Також за координатами лінії ліквідусу при $x_{\text{Mg}} 0-0.47$ можна оцінити парціальні та інтегральні ентальпії змішування Mg та Si розплавів Mg-Si в наближенні регулярних розчинів за розв'язком системи рівнянь

$$(a - b \cdot T_{\text{лік}}) x_{\text{Mg}}^2 = \Delta S_{\text{пл}}(\text{Si}) \cdot (T_{\text{лік}} - T_{\text{пл}}(\text{Si})) - R \cdot T_{\text{лік}} \cdot \ln(x_{\text{Si}});$$

тоді інтегральна ентальпія змішування розплавів Mg-Si

$\Delta H = a \cdot x_{\text{Mg}} \cdot x_{\text{Si}}$. Визначено, що $\Delta \bar{H}_{\text{Si}}^\infty = a = -44$ кДж/моль. Отримане значення дещо відрізняється від експериментального, бо точність визначення координат лінії ліквідусу з діаграми стану є обмеженою.

На рис.1(б) наведені активності в розплавах Mg-Si, Mg-Ge, Mg-Sn, Mg-Pb. Із графіку видно, що залежність активностей компонентів сплавів від складу розплаву для цих систем є дуже схожою. Лінія $a(\text{Mg})$ -інтегр розрахована нами з активностей Si інтегруванням рівняння Гіббса-Дюгема; лінія $a(\text{Mg})^\#$ - літературні дані [8]; лінія $a(\text{Mg})$ -тиск – активності, розраховані за даними по тиску насиченої пари [2].

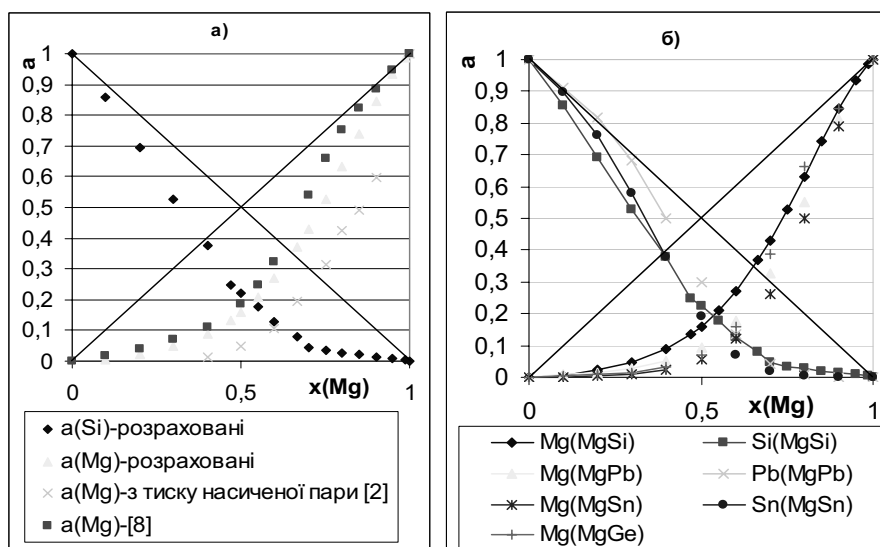


Рис. 1. Активності Mg та Si (а) та компонентів розплавів двохкомпонентних систем Mg-Si, Ge, Sn, Pb (б)

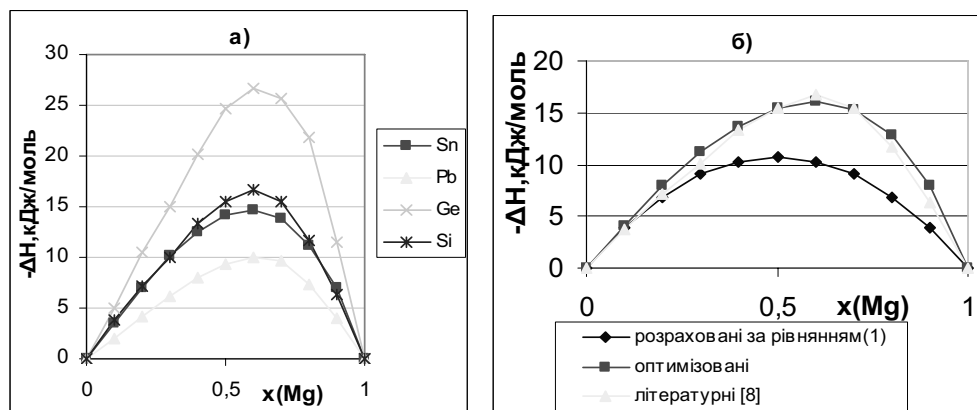


Рис. 2. Інтегральні ентальпії змішування розплавів систем Mg-Si, Ge, Sn, Pb (а); системи Mg-Si, отримані різними методами (б)

Парціальні та інтегральні ентальпії змішування для системи Mg-Si оцінені за розробленою нами методикою, яка базується на наступних рівняннях:

$$\begin{aligned}(\mu_1')_{T_p} &= (\mu_1^{So})_{T_p}; \\ \mu_1^{lo} + RT_p \ln a_1' &= (\mu_1^{So})_{T_p}; \\ RT_p \ln \gamma_1' &= (-\Delta G_{пл.})_{1,T_p} - RT_p \ln x_1'; \\ \Delta \bar{H}_1 - T \Delta \bar{S}_1^{напл.} &= -\Delta G_{пл.,1} - RT \ln x_1'. \quad (1)\end{aligned}$$

Так як $\Delta \bar{H}_1$ і $\Delta \bar{S}_1^{напл.}$ мало змінюються з температурою, ми припустили, що вони є функціями тільки складу. З іншого боку, парціальні мольні властивості компонентів рідких сплавів змінюються із складом плавно і їх можна апроксимувати яким-небудь класом аналітичних функцій, наприклад, ступеневими поліномами. Для знаходження коефіцієнтів цих функцій ми застосували дані діаграм стану, оскільки рівняння (1) в кінці кінців можна представити так:

$$\sum_i a_i x_i^j - T_p \sum_i b_i x_i^j = \Delta S_{пл.,1} (T_p - T_{пл.,1}) - RT \ln x_1'.$$

Якщо із діаграм стану зняти достатньо велику кількість координат кривої ліквідус, то в результаті отримаємо перевизначену систему рівнянь, яку можна перетворити в нормальну з використанням методу найменших квадратів та потім розв'язати, наприклад, за методом Гаусса. Весь розрахунок виконувався на комп'ютері за спеціально розробленою програмою.

Відомо, що парціальні термодинамічні функції найкраще описувати поліномами 3-4 ступеню. Додатковим критерієм є не дуже значна розбіжність між значеннями

$$(\Delta \bar{G}_1)_{T_i} \text{ і } (\Delta \bar{G}_1)_{T_{досл.}}.$$

Виявилося, що при підвищенні показника ступеню з 2 до 3 погіршується узгодження між розрахованими та дослідними величинами. Це обумовлено неточностями в значеннях T_p і X_i , які ми визначаємо з графічно представленої діаграми стану з точністю ± 5 К та 0,01 відповідно. Оскільки значення X_i підносяться у ступінь (2, 3 тощо), то вплив похибок дуже значний. Тому краще за все обмежитися показником ступеню, рівним 2.

Це є наближенням регулярних розчинів, тоді як, порівнюючи з системами Mg-Sn та Mg-Pb, можна помітити певну асиметричність залежності інтегральної ентальпії змішування від складу розплаву. Максимум інтегральної ентальпії зміщений від еквімольного співвідношення в напрямку стійких сполук Mg_2Si , Mg_2Sn , Mg_2Pb . Для всіх сис-

тем Mg-IVa-метал максимум інтегральної ентальпії змішування розплавів знаходиться близько $x_{Mg}=0,6$.

Згідно з дослідженнями, виконаними методом калориметрії, парціальна ентальпія кремнію в системі Mg-Si при нескінченному розведенні становить -51 ± 2 кДж/моль, а моделювання за діаграмою стану дало $a_2 = -43$ кДж/моль.

Як видно з рис.2, наближення регулярних розчинів (рис.1 - розраховані) недостатньо добре корелює з експериментальними даними (рис.1 - літературні [8]). Близькість інтегральних ентальпій спостерігається лише при малих кількостях Mg. Однак, якщо замість формули $\Delta H = a_2^* x_{Mg}^*(1-x_{Mg})$ використовувати модель, у якій $\Delta H = a_2^* f^*(1-f)^*k$, де $f = x_{Mg}/((1-k)*x_{Mg}+k)$, а $k = 1/(1-x_{maxMg})-1$ (ця модель генерує функцію з максимумом при $x_{maxMg}=0,6$), то результати (рис.2 - оптимізовані) дуже добре співпадають з літературними даними.

На рис.2 також порівняні інтегральні ентальпії змішування розплавів систем Mg-Si, Mg-Ge, Mg-Sn, Mg-Pb. Як видно, у системі Mg-Ge наявний максимальний екзотермічний ефект змішування, а при переході до сплавів систем Mg-Si та Mg-Pb цей ефект зменшується. Цей факт можна пояснити, по-перше, тим, що електронегативність Ge (2,0) більша, ніж у Si (1,9) та Sn (1,93); водночас електронегативність Mg становить 1,2 (згідно [1]). Атомні радіуси елементів [6] є такими (нм): Mg 0,160; Si 0,0134; Ge 0,139; Sn 0,158; Pb 0,175. Отже, достатньо велика різниця між атомними радіусами спостерігається у системах Mg-Si та Mg-Pb, що також зменшує екзотермічні ефекти змішування в них. Аналогічно ΔH змінюються і температури плавлення сполук ($^{\circ}C$): Mg_2Si 1085; Mg_2Ge 1117; Mg_2Sn 771; Mg_2Pb 550. Тобто, найбільш енергетично вигідні сполуки є водночас і найбільш тугоплавкими.

1. Бацанов, С. Структурная химия. Факты и зависимости. – М.: Диалог-МГУ, 2002. – 292 с. 2. Глазов, В.М., Павлова, Л.В., Поляков, К.Б. р-Т-х-Диаграммы двойных систем Mg-Si, Mg-Ge, Mg-Sn // Неорганические материалы – 1983 – Т.19, №9. – С. 1465-1469. 3. Диаграммы состояния двойных металлических систем / Под ред. Н.П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 1998, Том 1. 4. Кубашевский, О., Олкок, С.Б. Металлургическая термодинамика (пер. с англ.). М.: Металлургия. 1982, с. 391. 5. Поляков, К.Б. Исследование термодинамических свойств и термической стабильности полупроводниковых соединений магния с элементами IV группы Периодической системы Д.И. Менделеева // Автореф. дисс. ...к.х.н. – М., 1981. 6. Современная кристаллография. – М.: Наука, 1979 г. – В 4х томах. 7. Судавцова, В.С., Баталин, Г.И., Зеленина, Л.Н. Термодинамические свойства расплавов систем Si – (Mg, Sb) // Укр. хим. журн. – 1988. – Т. 54, № 6. – С. 655-657. 8. Eldidge, J.M., Miller, E., Komarek, K.L. Thermodynamic Properties of Liquid Magnesium-Silicon Alloys. Discussion of the Mg-Group IV B Systems // Trans. Met. Soc. AIME. – 1967. – Vol. 239, №6. – P. 775-787.

Надійшла до редколегії 07.03.08

УДК 543.422, 661.183.1

С. Лелюшок, канд. хім. наук, М. Іщенко, канд. хім. наук,
С. Куліченко, канд. хім. наук, В. Дорошук, канд. хім. наук

ВПЛИВ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН НА АТОМНО-АБСОРБЦІЙНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ З ПОЛУМЕНЕВОЮ АТОМІЗАЦІЄЮ

Досліджено вплив ПАР різних типів на сигнал атомно-абсорбційного визначення металів і показана можливість зниження межі атомно-абсорбційного визначення свинцю, мангану та кадмію за рахунок модифікуючої дії неіонних ПАР. На прикладі нікелю та свинцю показано вплив заряду ПАР та "магічної" дії критичної концентрації міцелотворення на чутливість атомно-абсорбційного визначення металів.

The influence of the different type of surfactants on the analytical signal of flame atomic absorption determination of heavy metals was investigated. The possibility of the decrease of the limit determination of lead, manganese and cadmium at the expense of modifying actions of non-ionic surfactants was shown. On the example of nickel and lead the influence of charge of the surfactant and "magical" action of the critical micelle concentration on the detection sensitivity of atomic absorption determination of heavy metals was shown.

Вступ. У методі міцелярної екстракції колектором мікродомішок виступає фаза неіонної поверхнево-активної

речовини (НПАР) і подальше атомно-абсорбційне визначення металів проводиться за присутності у пробі значної

кількості НПАР [2; 7; 8; 10]. Загалом, використання поверхнево-активних речовин (ПАР) в атомно-абсорбційній спектроскопії (ААС) є перспективним прийомом покращення метрологічних характеристик аналізу [9;11]. При введенні ПАР у багатьох випадках покращується чутливість, селективність та точність ААС визначення іонів металів, іноді розширюється робочий діапазон кислотності [6]. Модифікуюча дія ПАР в атомно-абсорбційній спектроскопії з полуменевою атомізацією зазвичай пояснюється зменшенням розмірів крапель аерозолі, підвищенням ступеня його монодисперсності та дегідратацією іонів металів під дією ПАР [5]. Іноді проводяться аналогії дії ПАР з впливом органічних розчинників і допускається значимість фактору підвищення температури полум'я за рахунок згорання органічного компоненту проби. При цьому, ефективність модифікуючої дії у таких системах обумовлюється природою ПАР та їх вмістом у пробі. Разом з цим, у літературі відсутні критерії раціонального вибору умов використання та типу ПАР-модифікатора і здійснення вибору часто проводять після всебічного дослідження впливу ПАР на аналітичний сигнал з урахуванням температури атомізації, типу приладу тощо. Практично єдиними узагальненнями у цій області є рекомендація по використанню протилежно зарядженої по відношенню до заряду металу ПАР. При цьому відзначається певна "магічна" роль критичної концентрації мицеліотворення ПАР (ККМ), при якій метрологічні характеристики методики стають оптимальними [5]. Тому раціональне застосування поверхнево-активних речовин в атомно-абсорбційному аналізі потребує детального дослідження і накопичення масиву експериментальних даних.

У роботі досліджено вплив ПАР різних типів на атомно-абсорбційне визначення кадмію, плюмбуму, срібла, кобальту, нікелю та мангану. Ці метали відносяться до екотоксикантів техногенного походження або біометалів з низьким вмістом в об'єктах довкілля і контроль за їх вмістом без попереднього концентрування практично неможливий [4]. Важливо також було порівняти вплив широко використовуваних у мицелярній екстракції препаратів ОП-7 та ОП-10 на параметри ААС визначення з дією інших неіонних ПАР, що використовуються або можуть бути використані у таких системах (препарати типу неонол, Triton, Tween тощо). Для систематизації отриманих даних паралельно також прослідковували вплив іонних ПАР на атомно-абсорбційне визначення металів. Використання іонних ПАР дозволило також дослідити вплив загальної гідрофобності та заряду ПАР-модифікатора на характеристики ААС визначення досліджуваних металів.

Реагенти та апаратура. У роботі використали неіонні ПАР ПАР ОП-7, ОП-10, неонол АФ₉-10, Tween 40 та Tween 60. Як катіонні ПАР (КПАР) у роботі були використані хлориди та броміди алкілпіридинію з різною довжиною вуглеводневого радикалу. Хлориди додецилпіридинію (n=12) та цетилпіридинію (n=16) були фірми "Merck" з вмістом основної речовини > 99,5 %. Бромід тетрадецилпіридинію (n=14) та хлорид децилпіридинію (n=10) були синтезовані конденсацією піридину з відповідними алкілгалогенідами за методикою [1]. Вміст основної речовини в очищених перекристалізацією препаратів КПАР контролювали двофазним титруванням [1] і становив >99,5 %. Як аніонну ПАР (АПАР) у роботі використали додецилсульфат натрію фірми "Merck" з вмістом основної речовини > 99 %.

Вихідні робочі розчини срібла, кобальту, нікелю готували розчиненням точної наважки металу в азотній кислоті (1:1) згідно [3]. Для приготування робочих розчинів кадмію був використаний стандартний зразок

ГСОРМ ПК-1; розчини плюмбуму та мангану готували з використанням зразків ГСОРМ-23.

У роботі був використаний атомно-абсорбційний спектрометр "Сатурн" (склад горючої суміші пропан - бутан - повітря).

Методика експерименту. У мірні колби об'ємом 25 мл вносили розраховану кількість розчину металу (V < 1 мл) і доводили до мітки водним розчином ПАР певної концентрації. Проводили вимірювання інтенсивності ААС сигналу розчинів металів з різними типами ПАР. Вимірювали інтенсивність отриманого за різних умов аналітичного сигналу та розраховували параметри градуювальних графіків (ГГ) визначення металів: $I = a + b \cdot C_M$ (мкг/мл).

Порівняння коефіцієнтів a і b (співвідношення "шум - чутливість") ГГ дозволило адекватно оцінити перспективність використання досліджених ПАР для підвищення чутливості прямого ААС визначення металів, а у випадку неіонних ПАР – чутливості ААС визначення металів з попереднім мицелярно-екстракційним концентруванням.

Результати та їх обговорення.

КАДМІЙ. Встановлено, що збільшення концентрації неіонних ПАР ОП-7, ОП-10, неонол АФ₉-10, Tween 40 та Tween 60 в інтервалі концентрацій 1-10% підвищує аналітичний сигнал кадмію і нижня межа визначення зменшується. Так, у присутності ОП-7 межа виявлення кадмію (розрахована за 3σ-критерієм) зменшується у п'ять разів. Цікаво, що при використанні препаратів інших неіонних ПАР найбільше підвищення аналітичного сигналу спостерігається при концентрації НПАР-модифікатора, близькій до ККМ.

Введення у систему іонних ПАР, аналогічно дії неіонних препаратів, також дещо підвищує ААС сигнал кадмію. При цьому, суттєвої різниці модифікуючої дії катіонних та аніонних ПАР не спостерігається. Примітно, що збільшення гідрофобності катіонних ПАР в ряду солей алкілпіридинію з n=11-16 на величину сигналу ААС визначення кадмію практично не впливає.

НІКЕЛЬ. Встановлено, що добавки неіонних ПАР у широких концентраційних межах на параметри ААС визначення нікелю не впливають. На противагу до цього, додавання іонних ПАР дещо підвищує сигнал ААС визначення нікелю. Так, у присутності хлоридів додецил- та цетилпіридинію при концентрації на рівні ККМ спостерігається практично дворазове підвищення аналітичного сигналу, рис. При подальшому збільшенні вмісту катіонної ПАР залежність $I=f(C_{\text{КПАР}})$ виходить на плато.

Введення у систему додецилсульфату натрію також збільшує величину аналітичного сигналу нікелю. На відміну від катіонних ПАР, зростання концентрації ДДСН призводить до поступового підвищення чутливості визначення нікелю. Такий характер впливу ДДСН ілюструє сформульоване у літературі положення про підвищення ефективності дії протилежно зарядженої ПАР на ААС визначення металів [5] і може бути використаний при концентруванні іонів металів у фазу аніонних ПАР.

МАНГАН. Встановлено, що у присутності неіонного ОП-7 при концентрації > ККМ чутливість ААС визначення мангану зростає практично у півтора рази. Введення у систему додецилсульфату натрію та катіонних ПАР при $C_{\text{ПАР}} \leq \text{ККМ}$ також підвищує чутливість визначення металу. Однак, при подальшому збільшенні вмісту КПАР чутливість дещо зменшується, а у випадку аніонної ПАР - залишається постійною. Таким чином, у випадку мангану найбільш ефективним модифікатором виступає неіонна ПАР ОП-7.

ПЛУМБУМ. Доміцелярні концентрації ОП-7 зменшують сигнал атомно-абсорбційного визначення плюмбуму. Подальше збільшення вмісту ОП-7 понад кри-

тичну концентрацію міцелотворення навпаки підвищує чутливість такого визначення. Вплив аніонної ПАР на характеристики ААС визначення плумбуму виявився дещо складнішим. Так, збільшення вмісту ДДСН до ККМ призводить до поступового підвищення аналітичного сигналу і при $C_{\text{ПАР}} \approx \text{ККМ}$ спостерігається дворазове підвищення чутливості. Подальше підвищення вмі-

ту аніонної ПАР дещо зменшує аналітичний сигнал ААС визначення іонів плумбуму.

На прикладі неіонної та аніонної ПАР при атомно-абсорбційному визначенні плумбуму ілюструється "магічна" дія ПАР в області ККМ.

Встановлено, що у широкому інтервалі концентрацій неіонні ПАР на параметри градувальних залежностей визначення кобальту та срібла не впливають.

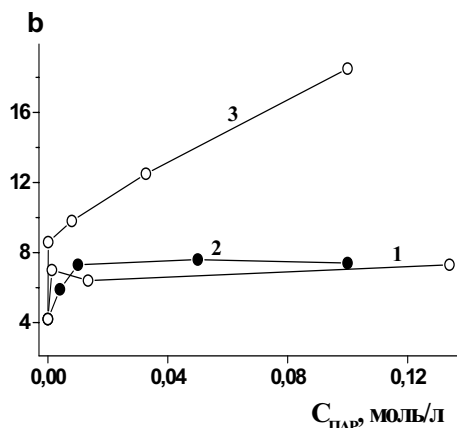


Рис. Залежність чутливості ААС визначення нікелю від концентрації ПАР: неонол АФ₉-10 (1), ДДПХ (2), ДДСН (3)

Таблиця

Вплив ПАР-модифікатора на сигнал ААС визначення металів з полуменевою атомізацією

ПАР	Метал					
Неіонні	Pb	Mn	Cd	Co	Ni	Ag
ОП-7	+	++	++	0	0	0
ОП-10	-	-	+	0	0	0
Неонол АФ ₉ -10	-	-	+	0	0	0
Tween-40	-	-	+	0	0	0
Tween-60	-	-	+	0	0	0
Катіонні						
УДПХ (n=11)	-	-	+	-	+	-
ДДПХ (n=12)	-	+	+	-	+	0
ТриДПХ (n=13)	-	-	+	-	+	-
ТДПХ (n=14)	-	-	+	-	+	-
ПДПХ (n=15)	-	-	+	-	+	-
ЦПХ (n=16)	-	+	+	-	+	0
Аніонні						
ДДСН	+	+	+	-	++	0

(0) - приріст сигналу відсутній

(+) - реєструється приріст аналітичного сигналу

(++) - суттєвий приріст аналітичного сигналу

(-) - не досліджували

Висновки. Аналіз отриманих у роботі та зведених у табл. даних показує, що використання неіонних ПАР як модифікаторів аналітичного сигналу дозволяє знизити межу атомно-абсорбційного визначення плумбуму, мангану та кадмію. При цьому, специфічних проявів модифікуючої дії катіонних ПАР (впливу гідрофобності) не спостерігали. Разом з цим, для нікелю та плумбуму показано вплив заряду ПАР та "магічної" дії ККМ на чутливість ААС визначення металів.

1. Абрамзон, А.А., Зайченко, Л.П., Файнгольд, С.И. Поверхностно-активные вещества. Синтез, анализ, применение // Под. ред. Абрамзона А.А. - Л.: Химия, 1988. - 200 с. 2. Дорошук, В.О., Куліченко, С.А. Концентрирование кадмия фазами неионного ПАВ ОП-10 при температуре помутнения // Журн. аналит. хим. - 2005. - Т. 60, №5. - С. 458-463. 3. Корестелев, П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М.: Изд-во АН СССР, 1964. 311 с. 4. Набиванець, Б.Й., Сухан, В.В., Калабіна, Л.В. Аналітична хімія навколишнього середовища. -К.: Либідь, 1996. -304 с. 5. Саввин, С.Б., Чер-

нова, Р.К., Штыков, С.Н. Поверхностно-активные вещества -М.: Наука, 1991. - 251 с. 6. Штыков, С.Н. Поверхностно-активные вещества в анализе. Основные достижения и тенденции развития // Журн. аналит. химии. - 2000. - Т. 55, №7. - С. 679-686. 7. Chen, J., Xiao, S., Wu, X., Fang, K., Liu, W. Determination of lead in water samples by graphite furnace atomic absorption spectrometry after cloud point extraction // Talanta. - 2005. - Vol.67, №5. -P. 992-996. 8. Coelho, L.M., Arruda, M.A. Preconcentration procedure using cloud point extraction in the presence of electrolyte for cadmium determination by flame atomic absorption spectrometry // Spectrochimica Acta. - 2005. - Vol. 60, - P. 473-478. 9. Hinze, W.L., Pramauro, E. A critical review of surfactant-mediated phase separations (cloud point extractions): theory and applications // CRC Crit. Rev.Anal.Chem. - 1993. - Vol. 24, №2. - P. 133-177. 10. Ohashi, A., Ito, H., Kanai, H., Imura, H., Ohashi, K. Cloud point extraction of iron(III) and vanadium(V) using 8-quinolinol derivatives and Triton X-100 and determination of 10^{-7} mol dm⁻³ level iron(III) in riverine water reference by a graphite furnace atomic absorption spectroscopy // Talanta. - 2005. - Vol. 65, №2. - P. 525-530. 11. Quina, F.H., Hinze, W.L. Surfactant-mediated cloud point extractions: an environmentally benign alternative separation approach // Ind.Eng.Chem.Res. - 1999. - Vol. 38, №11. - P. 4150-4168.

Надійшла до редколегії 25.03.08

УДК 154:22

І. Матейко, асп., В. Судавцова, д-р хім. наук,
Н. Котова, ст. наук. співроб., Н. Шаркіна, ст. наук. співроб**ТЕРМОДИНАМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ РОЗПЛАВІВ СИСТЕМ Si – РЗМ І Si – Al – РЗМ**

Методом калориметрії в ізотермічному високотемпературному калориметрі досліджені термохімічні властивості розплавів двокомпонентних систем Si – Dy(Ho, Er) і трикомпонентних систем Si – Al – Dy(Ho, Er) вздовж одного – двох перерізів для кожної системи при 1800 ± 10 К. Встановлено, що всі вивчені сплави утворюються із виділенням значної кількості теплоти. У всьому інтервалі складів розраховані термохімічні властивості за рівняннями Боньє-Кабо, Тупа, Колера з даних для подвійних граничних систем.

The thermochemical properties of melts of binary systems Si – Dy(Ho, Er) and three-component systems Si – Al – Dy(Ho, Er) along one – two cuts for each system at 1880 ± 10 K are studied by the method of a calorimetry in the isothermal hyperthermal calorimeter. Established, that all studied alloys will be derived with allocation of a significant amount of a heat. In all an interval of structures the thermochemical properties are counted from the data for double boundary systems on equations Bonnier-Cabo, Tup, Colier.

Лігатури, що містять РЗМ, широко використовують для легування, розкиснення, десульфурзації сталей і сплавів [1, 2]. Так як процеси перебігають в рідкій фазі, для їх оптимізації необхідні відомості про величину енергії і тип міжчасткової взаємодії в розплавах, що містять РЗМ. Термодинамічні властивості рідких РЗМ-вмісних сплавів можуть дати відповіді на ці питання.

Нами вперше методом калориметрії в ізотермічному високотемпературному калориметрі досліджені термохімічні властивості розплавів двокомпонентних систем

Si – Dy(Ho, Er) і трикомпонентних систем Si – Al – Dy(Ho, Er) вздовж одного – двох перерізів для кожної системи при 1800 ± 10 К. Встановлено, що всі вивчені сплави утворюються із виділенням значної кількості теплоти. Так як РЗМ є тугоплавкими і хімічно активними в рідких середовищах як при низьких, так і високих температурах, нами було виконано дослідження у вузькому концентраційному інтервалі (табл.).

Таблиця

Парціальні для РЗМ та інтегральні ентальпії змішування в розплавах Si – РЗМ та коефіцієнти активності РЗМ

$X_{\text{РЗМ}}$	Система Si – La (1821 K)			Система Si – Gd (1813 K)		
	$-\Delta H$	$-\Delta \bar{H}_{\text{РЗМ}}$	$\gamma_{\text{РЗМ}} \cdot 10^3$	$-\Delta H$	$-\Delta \bar{H}_{\text{РЗМ}}$	$\gamma_{\text{РЗМ}} \cdot 10^3$
0	0	117	0,44	0	164	0,188
0,02	3,2	129	0,199	3,5	181	0,061
0,04	6,4	155	0,036	7,2	191	0,0314
0,06	9,1	182	0,006	11,9	195,5	0,0232
0,08	12,4	186	0,005			
0,1	15,0	180	0,007			
0,12	18,8	167	0,016			
0,14	22,2	155	0,036			
$X_{\text{РЗМ}}$	Система Si – Dy (1785 K)			Система Si – Ho (1827 K)		
	$-\Delta H$	$-\Delta \bar{H}_{\text{РЗМ}}$	$\gamma_{\text{РЗМ}} \cdot 10^3$	$-\Delta H$	$-\Delta \bar{H}_{\text{РЗМ}}$	$\gamma_{\text{РЗМ}} \cdot 10^3$
0	0	140	0,964	0	198	0,022
0,02	4	187	0,0432	3,1	176,5	0,090
0,04	7,3	205	0,0132	6,5	151	0,486
$X_{\text{РЗМ}}$	Система Si – Er (18635 K)					
	$-\Delta H$	$-\Delta \bar{H}_{\text{РЗМ}}$	$\gamma_{\text{РЗМ}} \cdot 10^3$			
0	0	173	0,141			
0,02	2,9	180	0,089			
0,04	6,9	158	0,3714			
0,06	10	147	0,756			

Для системи Si – La ентальпії змішування розплавів визначені в широкому інтервалі концентрацій при 1920 К [1]. Дані про це наведені нижче (кДж/моль).

X_{La}	0	0,05	0,10	0,15	0,20	0,25	0,30	0,35
$-\Delta \bar{H}_{\text{La}}$	162 ± 7	160 ± 4	155 ± 4	148 ± 3	139 ± 3	122 ± 3	94 ± 3	53 ± 5
$-\Delta \bar{H}_{\text{Si}}$	0	$0,1 \pm 3$	$0,5 \pm 3$	1 ± 3	4 ± 3	8 ± 3	19 ± 3	39 ± 3
$-\Delta H$	0	$8,1 \pm 0,2$	$16 \pm 0,3$	$23,5 \pm 0,4$	$30,7 \pm 0,5$	$36,8 \pm 0,6$	$41,6 \pm 0,6$	$44 \pm 0,7$

Для розширення уявлень про природу і характер міжчасткової взаємодії в рідких сплавах, складних в експериментальному відношенні, доцільно використати термодинамічні дані для інтерметалідів. Ми встановили, що ентальпії утворення тугоплавких сполук, що плавляться конгруентно, і близьких за складом до розплаву, в межах експериментальних похибок співпада-

ють. Так як ентальпії утворення силіцидів Dy, Er, Ho визначені методом прямої реакційної калориметрії і встановлені в даній роботі для розплавів на основі силіцію, корелюють між собою, ми змоделювали ентальпії змішування вивчених двокомпонентних сплавів в рідкому стані. Значення ΔH наведені нижче (в кДж/моль).

x_{P3M}	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
Si – Dy	– 20	– 35	– 50	– 64	– 69	– 65	– 50	– 35	– 20
Si – Ho	– 20	– 40	– 60	– 75	– 81	– 76	– 63	– 42	– 20
Si – Er	– 20	– 40	– 60	– 80	– 85	– 75	– 60	– 40	– 20

Видно, що ентальпії змішування розплавів бінарних систем Si – Ho(Er) співпадають між собою в межах похибок експерименту, а для Si – Dy вони є менш екзотермічними. Це свідчить про більш слабку взаємодію між силіцієм та диспрозієм порівняно із сплавами Si – Ho(Er).

а) Боньє-Кабо

$$\Delta H = \frac{x_1}{(1-x_2)} \Delta H_{12} \left(x_1^{12} = 1-x_1, x_2^{12} = x_2 \right) + \frac{x_3}{(1-x_2)} \Delta H_{23} \left(x_2^{23} = x_2, x_3^{23} = 1-x_3 \right) + (1-x_2) \Delta H_{13} \left(x_1^{13} = \frac{x_1}{(x_1+x_3)}, x_3^{13} = \frac{x_3}{(x_1+x_3)} \right);$$

б) Тупа

$$\Delta H = \frac{x_1}{(1-x_2)} \Delta H_{12} \left(x_1^{12} = 1-x_1, x_2^{12} = x_2 \right) + \frac{x_3}{(1-x_2)} \Delta H_{23} \left(x_2^{23} = x_2, x_3^{23} = 1-x_3 \right) + (1-x_2)^2 \Delta H_{13} \left(x_1^{13} = \frac{x_1}{(x_1+x_3)}, x_3^{13} = \frac{x_3}{(x_1+x_3)} \right).$$

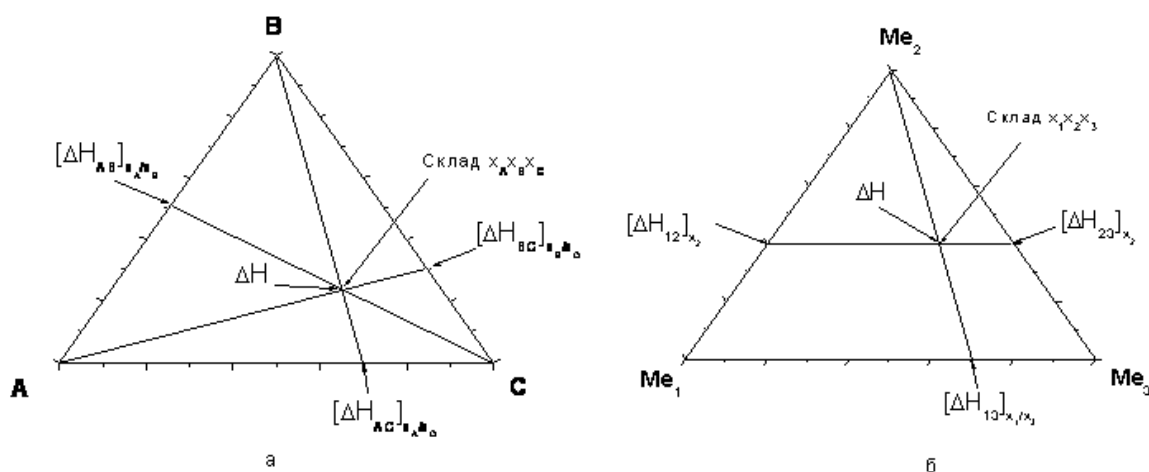


Рис. Схема визначення ΔH потрібної системи А – В – С за рівняннями Тупа і Доньє-Кабо (а) та за рівнянням Колера (б)

Показали, що рівняння Боньє-Кабо дозволяє розраховувати ΔH , близькі до експериментально встановлених. Встановлено, що для рідких сплавів потрібних систем Si – Al – Dy(Ho, Er) мінімуми ΔH знаходяться на сплавах двокомпонентних систем Si – Me (Dy, Ho, Er).

1. Есин, Ю.О., Колесников, С.П., Баев, В.М. Энтальпии образования жидких бинарных сплавов лантана с кремнием и германием // Журн. физ. химии. – 1980. – Т. 54, № 2. – С. 485-486. 2. Meschel, S.V., Kleppa, O.J. Thermochemistry of alloys transition metals and lanthanide melts with some IIIB and IVB elements in the periodic table // J. Alloys. Comp. – 2001. – Vol. 321, №1. – P. 183-200.

Надійшла до редколегії 15.03.08

УДК 541.1+541.128.13

О. Бєда, асп., О. Іщенко, д-р хім. наук, С. Гайдай, канд. хім. наук

ВИКОРИСТАННЯ МАС-СПЕКТРОМЕТРИЧНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ ДЛЯ З'ЯСУВАННЯ СТАНУ ПОВЕРХНЕВОГО ШАРУ ГЕТЕРОГЕННИХ КАТАЛІЗАТОРІВ

Описано метод термодесорбційного дослідження стану поверхні каталізаторів. Наведені деякі методи обрахунку за термодесорбційними кривими кінетичних параметрів процесів десорбції: енергії активації десорбції та передекспоненти.

The method of thermo-programmed desorption for analysis of the surface state of catalyst is described. Several methods of calculation of kinetic parameters of desorption: activation energy and pre-exponential factor from desorption curves are given.

Передбачення каталітичної дії та синтез каталізаторів є складною проблемою. Каталізатор повинен поєднувати високу селективність з великою швидкістю утворення продуктів і зберігати ці властивості на протязі всього періоду роботи. Основним фактором, що визначає ці якості, є стан його поверхневого шару. Для з'ясування будови активного центру в поверхневому шарі гетерогенних каталізаторів необхідно мати інформацію про значення енергії зв'язку адсорбованих частинок з поверхнею. Також стадії гетерогенно-каталітичних реакцій включають в себе десорбцію продуктів та проміж-

них сполук з поверхні каталізатора. Кінетичні параметри процесів десорбції можуть бути знайдені з кривих термодесорбції – залежностей швидкості десорбції від температури або від часу (за умови, що температура з часом зростає).

В загальному випадку швидкість десорбції описується рівнянням

$$r_d = -\frac{dn}{dt} = k_d n_s^m S = v_0 e^{-\frac{E_d}{RT}} n_s^m S, \quad (1)$$

$$k_d = v_0 e^{-\frac{E_d}{RT}}, \quad (2)$$

де n – кількість речовини на поверхні, n_s – її поверхнева концентрація, S – площа поверхні зразка, m – кінетичний порядок десорбції, k_d – константа швидкості десорбції, v_0 – передекспоненційний множник, E_d – енергія активації десорбції [3].

За фізичним змістом E_d є енергією зв'язку адсорбованої молекули з поверхнею, і її визначення є важливим для дослідження та розробки гетерогенних катализаторів з оптимальним для реакції значенням E_d продуктів.

Для визначення v_0 та E_d безпосередньо з експериментальної залежності $r_d = f(t)$ необхідно знати $(n_s)_0$ – початкову поверхневу концентрацію адсорбату. Очевидно, що

$$(n_s)_0 = \int_0^{\infty} \left(-\frac{dn}{dt}\right) dt = \int_0^{\infty} r_d dt, \quad (3)$$

тобто є площею під десорбційною кривою. Зі збільшенням температури k_d зростає, а n_s по мірі десорбції спадає, тобто залежність $r_d = f(t)$ проходить через максимум (спостерігається десорбційний пік). Але безпосереднє вимірювання абсолютних значень r_d є важким експериментально. Їх можна розраховувати з тиску речовини, що десорбується, в газовій фазі [2]. Але при нагріванні реальних зразків десорбуються одночасно частинки різних типів, і для побудови десорбційної кривої для частинок певного типу необхідно вимірювати їхній парціальний тиск, тобто визначати частинки селективно. Крім того, визначення кількості частинок мають проводитися швидко, щоб побудувати десорбційний пік за якомога більшою кількістю точок. Таким умовам відповідає мас-спектрометричне визначення частинок. Суттєвою перевагою мас-спектрометричного методу є те, що можна швидко зняти повний мас-спектр газової суміші і з одержаного набору мас-спектрів для різних температур побудувати десорбційні криві для усіх типів часточок, використавши лише один десорбційний експеримент. Інтенсивність піку в мас-спектрі в межах одного експерименту пропорційна кількості відповідних часточок, але коефіцієнт пропорційності невідомий, оскільки мас-спектрометр не можна відкалібрувати кількісно [2]. Таким чином, з термодесорбційних кривих в координатах (інтенсивність у мас-спектрі - час) визначити $(n_s)_0$ неможливо. З рівняння (1) очевидно, що об-

робка кривої при невідомому $(n_s)_0$ дозволяє однозначно визначити лише E_d . Якщо зміна температури з часом задана певним законом (термопрограмоване нагрівання), то в рівнянні (1) можна перейти від dt до dT , і обробляти вже залежність $r_d = f(T)$. Таку залежність називають кривою термопрограмованої десорбції (ТПД), а методи зняття ТПД-кривих з використанням мас- та ІЧ-спектрометрів скорочено позначаються ТПД-ІЧ та ТПД-МС, відповідно.

Експериментально зручно в ТПД-експерименті змінювати температуру лінійно:

$$T = T_0 + \beta t; \quad (3)$$

$$dT = \beta dt$$

де T_0 – початкова температура, β – швидкість нагрівання. Крім того, вибір такого закону зміни температури не призведе до ускладнення рівняння (1) при заміні dt на dT .

Перейдемо від n_s до безрозмірної величини – ступеня заповнення поверхні θ :

$$\theta = \frac{n_s}{n_s^{\max}}, \quad (4)$$

де $n_s^{\max}$ – максимальний ступінь заповнення поверхні адсорбатом.

З урахуванням (4) рівняння (1) запишеться:

$$r_d = -\frac{d(\theta n_s^{\max} S)}{dt} = v_0 e^{-\frac{E_d}{RT}} \theta^m (n_s^{\max})^m S; \quad (5)$$

$$\frac{r_d}{n_s^{\max} S} = -\frac{d(\theta)}{dt} = v_0 e^{-\frac{E_d}{RT}} \theta^m (n_s^{\max})^{m-1}; \quad (6)$$

В межах одного експерименту $n_s^{\max} S = \text{const}$, і ліва частина рівняння (6) залишається пропорційною інтенсивності у мас-спектрі. Позначимо

$$v_0 (n_s^{\max})^{m-1} = v \quad (7)$$

та

$$\frac{r_d}{n_s^{\max} S} = r_d' \quad (8)$$

і запишемо (6) у вигляді

$$r_d' = -\frac{d(\theta)}{dt} = v \theta^m e^{-\frac{E_d}{RT}} = k_d' \theta^m. \quad (9)$$

Рівняння (9) відоме як рівняння Поляні-Вігнера. З урахуванням (3) воно набуде вигляду

$$\frac{r_d'}{\beta} = -\frac{d(\theta)}{dT} = \frac{v}{\beta} \theta^m e^{-\frac{E_d}{RT}} = \frac{k_d'}{\beta} \theta^m. \quad (10)$$

Розглянемо рівняння (10) в точці максимуму:

$$\frac{1}{\beta} \frac{d(r_d')_M}{dT} = 0 = \frac{1}{\beta} \left(\frac{d(k_d')_M}{dT} \theta_M^m + m \theta_M^{m-1} (k_d')_M \frac{d\theta}{dT} \right);$$

$$\frac{d(k_d')_M}{dT} \theta_M^m = m \theta_M^{m-1} (k_d')_M \frac{d\theta_M}{dT} \quad (11)$$

(тут і далі значення величин у точці максимуму швидкості десорбції позначені індексом М).

Перепишемо (11) з урахуванням (9) і (3):

$$v e^{\frac{E_d}{RT_M}} \frac{E_d}{RT_M^2} \theta_M^m = -m \theta_M^{m-1} v e^{\frac{E_d}{RT_M}} \frac{d\theta_M}{dT} \frac{1}{\beta};$$

$$(r_d')_M \frac{E_d}{RT_M^2} = (r_d')_M \frac{m \theta_M^{m-1} v}{\beta} e^{-\frac{E_d}{RT_M}};$$

$$v = \frac{\beta}{m \theta_M^{m-1}} \frac{E_d}{RT_M^2} \exp\left(\frac{E_d}{RT_M}\right). \quad (12)$$

Врахуємо (4) та (7) у (12):

$$v_0 (n_s^{\max})^{m-1} = \frac{(n_s^{\max})^{m-1}}{(n_s)_M^{m-1}} \frac{\beta}{m} \frac{E_d}{RT_M^2} \exp\left(\frac{E_d}{RT_M}\right);$$

$$v_0 = \frac{\beta}{m (n_s)_M^{m-1}} \frac{E_d}{RT_M^2} \exp\left(\frac{E_d}{RT_M}\right). \quad (13)$$

Рівняння (13) дає зв'язок між v_0 , E_d і T_M для випадку лінійного нагрівання. Зауважимо, що для $m=1$ у рівнянні (13) зникає $(n_s)_M$, тобто для десорбції першого порядку можна визначити як v_0 , так і E_d , не знаючи поверхневої концентрації адсорбату, якщо нагрівання зразка є лінійним. Для $m=2$ визначити v_0 за відомими E_d і T_M можна, якщо знати $(n_s)_M$. Його значення може бути оцінене різними методами.

Оскільки T_M визначається легко, для розрахунку v_0 та E_d через рівняння зв'язку (13) необхідно мати методи визначення одного з цих параметрів. E_d може бути однозначно визначена з кривої ТПД при невідомих значеннях передекспоненти та початкової поверхневої

концентрації адсорбату. Розглянемо деякі методи визначення E_d .

I. *Прямий метод* [5]. Метод полягає у проведенні ТПД експериментів з різною швидкістю нагрівання β . В результаті одержується набір значень T_M для різних β . Збільшення швидкості нагрівання призводить до зсуву T_M у бік високих температур.

В координатах $\ln\left(\frac{T_M^2}{\beta}\right) - \left(\frac{1}{T_M}\right)$ рівняння (13) спрямляється і набуває вигляду:

$$\ln\left(\frac{T_M^2}{\beta}\right) = \ln\left(\frac{E_d}{v_0 R}\right) - (m-1)\ln(m \cdot (n_s)_M) + \frac{E_d}{R} \left(\frac{1}{T_M}\right) \quad (14).$$

Для $m=1$ другий член у правій частині зникає. Апроксимування експериментальних точок прямою за методом найменших квадратів дозволяє знайти як v_0 , так і E_d . Для $m=2$ $(n_s)_M$ практично не залежить від β внаслідок того, що десорбційний пік другого порядку приблизно є симетричним, і $(n_s)_M \approx \frac{1}{2}(n_s)_0$, тому другий член у правій частині (14) є константою. Для отримання хороших результатів за цим методом треба змінювати β на 2-3 порядки.

II. *Метод Цветановича*. Суть даного методу полягає в розв'язку рівняння (9) і апроксимації експериментальної ТПД кривої одержаною теоретичною залежністю [7]. Метод дозволяє знайти E_d , на відміну від прямого методу, лише з одного експерименту, при цьому використовуються всі експериментальні точки на ТПД кривій, тоді як в прямому методі береться для кожного експерименту по одній точці. Таким чином, використан-

ня цього методу економить час на дослідження і дозволяє знайти E_d з порівняно високою точністю.

Розв'язок рівняння (9):

$$\begin{aligned} -\frac{d(\theta)}{\theta^m} &= k_d' dt; \\ -\int_{\theta_m}^{\theta} \frac{d(\theta)}{\theta^m} &= \int_{T_M}^T k_d' dt; \\ -\int_{\theta_m}^{\theta} \frac{d(\theta)}{\theta^m} &= \int_{T_M}^T \frac{k_d'}{\beta} dT. \end{aligned} \quad (15)$$

Введемо змінну

$$\varepsilon = \frac{E_d}{RT_M} \quad (16)$$

та змінну

$$x = \varepsilon \left(1 - \frac{T_M}{T}\right); \quad (17)$$

$$\text{при } T=T_M \quad x=0; \quad dT = \frac{T_M}{\varepsilon} \frac{dx}{\left(1 - \frac{x}{\varepsilon}\right)^2}.$$

З урахуванням (16) рівняння (12) набуде вигляду

$$\frac{v}{\beta} = \frac{1}{m\theta_M^{m-1}} \frac{\varepsilon}{T_M} \exp(\varepsilon). \quad (18)$$

Перепишемо праву частину рівняння (15) з урахуванням (18) та (17):

$$\begin{aligned} \int_{T_M}^T \frac{k_d'}{\beta} dT &= \int_0^x \frac{k_d'}{\beta} \frac{T_M}{\varepsilon} \frac{dx}{\left(1 - \frac{x}{\varepsilon}\right)^2} = \int_0^x \frac{v}{\beta} \exp\left(-\frac{E_d}{RT}\right) \frac{T_M}{\varepsilon} \frac{dx}{\left(1 - \frac{x}{\varepsilon}\right)^2} = \\ &= \frac{1}{m\theta_M^{m-1}} \int_0^x \frac{\varepsilon}{T_M} \exp(\varepsilon) \exp\left(-\frac{\varepsilon T_M}{T}\right) \frac{T_M}{\varepsilon} \frac{dx}{\left(1 - \frac{x}{\varepsilon}\right)^2} = \frac{1}{m\theta_M^{m-1}} \int_0^x \frac{e^x dx}{\left(1 - \frac{x}{\varepsilon}\right)^2}; \end{aligned} \quad (19)$$

Позначимо

$$\int_0^x \frac{e^x dx}{\left(1 - \frac{x}{\varepsilon}\right)^2} = I; \quad (20)$$

і підставимо (19) замість правої частини рівняння (15):

$$-\int_{\theta_m}^{\theta} \frac{d(\theta)}{\theta^m} = \frac{1}{m\theta_M^{m-1}} I. \quad (21)$$

Підстановка $m=1$ та $m=2$ у вираз (21) дає після нескладних перетворень вирази

$$\frac{\theta}{\theta_M} = e^{-I} \quad (22)$$

та

$$\frac{\theta}{\theta_M} = \frac{1}{1 + \frac{1}{2}I}, \quad (23)$$

відповідно.

Від ступеня заповнення можна перейти до швидкості десорбції, використовуючи (9):

$$\frac{r_d'}{(r_d')_M} = \frac{v\theta^m \exp\left(-\frac{E_d}{RT}\right)}{v\theta_M^m \exp\left(-\frac{E_d}{RT_M}\right)} = e^x \left(\frac{\theta}{\theta_M}\right)^m; \quad (24)$$

підстановка (22) і (23) у (24) дає вирази

$$\frac{r_d'}{(r_d')_M} = e^{x-I}; \quad (25)$$

$$\frac{r_d'}{(r_d')_M} = e^x \left(\frac{1}{1 + \frac{1}{2}I}\right)^2. \quad (26)$$

У лівій частині цих виразів стоїть швидкість десорбції, нормована на її значення у точці максимуму десорбційного піку. У правій частині міститься інтеграл I , що є функцією x ; x , в свою чергу, є функцією (T/T_M) – відносної температури. Таким чином, залежності (25) і (26) являють собою теоретичні рівняння кривих десорбції для випадку лінійного закону нагрівання в відносних

координатах $\left(\frac{r_d}{(r_d)_M}\right) - \left(\frac{T}{T_M}\right)$. Залежність (25) описує

асиметричний пік ТПД для першого кінетичного порядку, показаний на рис. 1, а.

Зі збільшенням значення ε пік звужується. Залежність (26) описує майже симетричний пік ТПД для другого кінетичного порядку, показаний на рис. 1, б. Зі збільшенням значення ε пік також звужується.

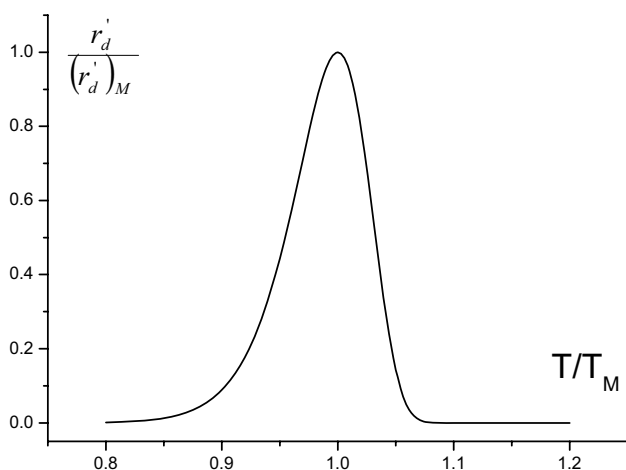


Рис. 1, а. Залежність відносної швидкості десорбції від відносної температури зразка для випадку лінійного нагрівання для першого кінетичного порядку десорбції

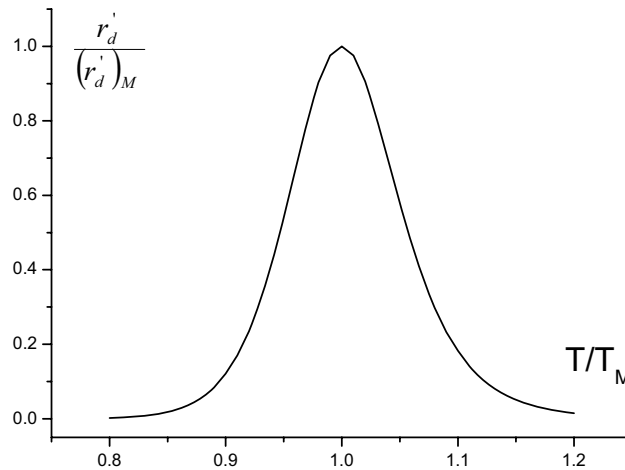


Рис. 1, б. Залежність відносної швидкості десорбції від відносної температури зразка для випадку лінійного нагрівання для другого кінетичного порядку десорбції

Отже, для визначення E_d за методом Цветановича експериментальний пік ТПД необхідно перевести у відносні координати, нормовані на координати точки максимуму, та апроксимувати залежностями (25) чи (26), ε виступає параметром. Інтеграл I розрахову-

ється чисельно. Для значень $\varepsilon > 10$, що справедливо в умовах реального експерименту в переважній більшості випадків, хорошим наближенням для розрахунку інтеграла I є наступне:

$$I = \int_0^x \frac{e^x dx}{\left(1 - \frac{x}{\varepsilon}\right)^2} \approx e^x \left(\frac{T}{T_M}\right)^2 \left[1 - \frac{2}{\varepsilon} \left(\frac{T}{T_M}\right) + \frac{6}{\varepsilon^2} \left(\frac{T}{T_M}\right)^2\right] - \left[1 - \frac{2}{\varepsilon} + \frac{6}{\varepsilon^2}\right]. \quad (27)$$

За одержаним оптимальним значенням ε за допомогою рівняння (16) розраховується E_d .

III. Метод швидкої оцінки E_d за двома точками [4]. На десорбційній кривій беруть дві точки, для яких швидкості десорбції однакові (рис. 2). Умова рівності швидкостей запишеться так:

$$(r_d)_1 = (r_d)_2 = v\theta_1^m \exp\left(-\frac{E_d}{RT_1}\right) = v\theta_2^m \exp\left(-\frac{E_d}{RT_2}\right) \quad (28)$$

де T_1 і T_2 - відповідні температури, звідки

$$E = R \ln\left(\frac{\theta_1}{\theta_2}\right)^m \cdot \frac{T_2 T_1}{T_2 - T_1}. \quad (29)$$

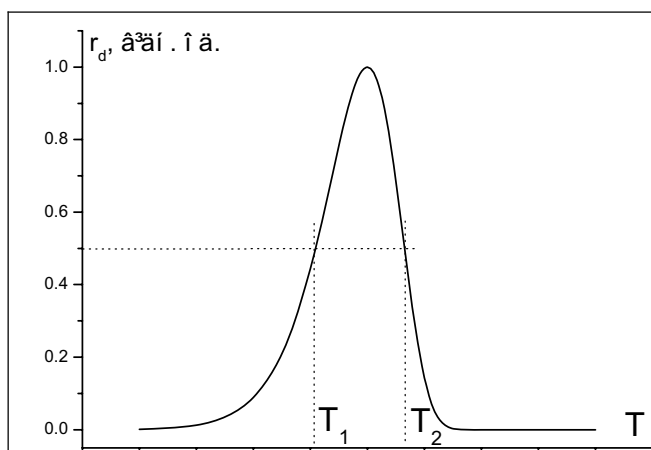


Рис. 2. До методу швидкої оцінки E_d .

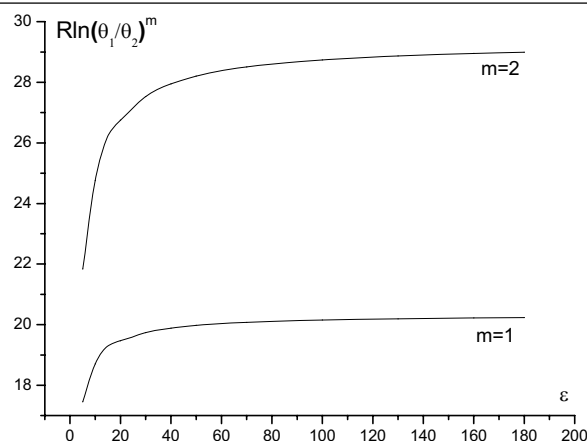


Рис. 3. Залежність значення коефіцієнтів у формулі для розрахунку енергії активації десорбції від відносної енергії активації

Зауважимо, що формула (29) є коректною для довільної швидкості нагрівання та для довільного закону зміни температури. Відношення ступенів заповнення

$\frac{\theta_1}{\theta_2}$ дорівнює відношенню площ під ТПД піками справа від прямих $x = T_1$ та $x = T_2$. Відповідні площі можна знайти графічним інтегруванням або розрахувати чисельно, для чого має бути відомою функція залежності швидкості десорбції від температури. Для випадку лінійного нагрі-

вання такі функції (25) і (26) відомі. Зручно брати дві точки на ТД кривій, яким відповідає половина максимальної швидкості десорбції. Для такого випадку можна чисельно

розрахувати коефіцієнти $R \ln\left(\frac{\theta_1}{\theta_2}\right)^m$. Оскільки форма ТД

кривих залежить від енергії активації десорбції, співвідношення $\frac{\theta_1}{\theta_2}$ також залежить від її значення. Графіки на

рис. 3 ілюструють залежності цих коефіцієнтів від значення відносної енергії активації десорбції $\varepsilon = \frac{E_d}{RT_M}$ для 1-го

та 2-го кінетичних порядків десорбції.

З графіків видно, що для 1-го кінетичного порядку десорбції для значень $\varepsilon > 20$ можна використовувати значення коефіцієнта 20 Дж/(К*моль), а для другого кінетичного порядку для значень $\varepsilon > 30$ – значення коефіцієнта 28,5 Дж/(К*моль). Це призводить до простих формул:

$$E = 20 \cdot \frac{T_2 T_1}{T_2 - T_1} \quad (30)$$

для 1-го порядку і

$$E = 28.5 \cdot \frac{T_2 T_1}{T_2 - T_1} \quad (31)$$

для 2-го порядку.

Ці формули дозволяють для випадку ТПД-кривих, отриманих при лінійному законі нагрівання, швидко оцінити енергію активації десорбції лише за двома точками, взятими на половині висоти піка. Оскільки існує нижнє обмеження по ε , дані формули придатні для оцінки E_d високотемпературних десорбційних піків. Для оцінки E_d

низькотемпературних десорбційних піків за цим методом необхідно використовувати графічне інтегрування.

Наведені методи розрахунку енергії активації десорбції дають можливість оцінити енергетичні характеристики поверхневого шару гетерогенного каталізатора, що є важливим для оцінки утворення проміжних сполук під час перебігу каталітичних процесів. Результати, що були отримані в роботах [1; 6-8] показали правильність представлених методів обрахунку E_d .

1. Ищенко, Е.В., Яцимирский, В.К., Дяченко, А.Г., и др. Окисные Cu-Co-Fe катализаторы окисления СО, нанесенные на углеродные нанотрубки. // Теорет. и эксперим. химия.- 2006.- Т.42, №4.- С. 222-226. 2. Лебедев, А.Т. Масс-спектрометрия в органической химии. – М.: БИНОМ, 2003.- 493 с. 3. Робертс, М., Макки, Ч. Химия поверхности раздела металл - газ. - М.: Мир, 1981. - 540 с. 4. Складар, А.В. Реакции на поверхности катализаторов в условиях программированного нагрева. - Успехи химии, 1986, т.55, вып.3, с.450 - 461. 5. Эрлих, Г. Современные методы в кинетике гетерогенных процессов, Флэш-десорбции, эмиссионная микроскопия и техника ультравысокого вакуума // Катализ. Физико-химия гетерогенного катализа. – М.: Мир, 1967.- 480 с. 6. Яцимирский, В.К., Ищенко, Е.В., Гайдай, С.В. Температурный гистерезис в реакции окисления СО на сложных окисных катализаторах // Теорет. и эксперим. химия.- 2005.- Т.41, №5.- С. 323-327. 7. Svetanovic, R.J., Amenomiya, Y. A Temperature Programmed Desorption Technique for Investigation of Practical Catalysts. Catalysis Reviews, 1972, v.6, p.21 - 49. 8. Ischenko, E.V., Yatsimirsky, V.K., Dyachenko, A.G. et al. Cu-Co-Fe oxide catalysts supported on carbon nanotubes in the reaction of CO oxidation. // Polish Journal of Chemistry.- 2008.- V.82.

Надійшла до редколегії 22.04.08

УДК 547+546.712'742'562

Д. Хоменко, асп., Р. Дорошук, канд. хім. наук, Р. Лампека, д-р хім. наук

СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ КОМПЛЕКСУ МІДІ З ЕТИЛОВИМ ЕФІРОМ 5-(2-ПИРИДИЛ)-1,2,4-ТРИАЗОЛ-А-ІЛОЦТОВОЇ КИСЛОТИ

На основі етилового ефіру 5-(2-піридил)-4Н-1,2,4-триазол-α-ілоцтової кислоти (L) синтезовано комплекс міді – $\text{Cu}(\text{L})\text{Cl}_2$. Отриману сполуку досліджено методами ІЧ- та ЕПР спектроскопії, її молекулярна будова встановлена методом РСА. Ліганд в $\text{Cu}(\text{L})\text{Cl}_2$ координований бідентатно хелатно через піридиновий та триазольний(N2) атоми азоту, а атом міді знаходиться в плоскості квадратного оточенні. Цікавою особливістю даної структури є існування сильного внутрішнього молекулярного водневого зв'язку між воднем триазольного кільця та киснем естерної групи.

New monomeric Cu(II) complex of 5-(2-pyridyl)-4H-1,2,4-triazole-α-ylacetic acid ethyl ester (L) have been prepared. Obtained compound were studied by means of ESR- and IR-spectroscopy. The molecular and crystal structure of $\text{Cu}(\text{L})\text{Cl}_2$ have been studied by the single crystal X-ray diffraction. Square-planar $[\text{CuN}_2\text{Cl}_2]$ coordination configuration was found and are suggested to be due to the helating nature of the ligand, which interacts with Cu(II) through N₂triazole and Npyridine atoms. As an interesting peculiarity of the molecular structure of $\text{Cu}(\text{L})\text{Cl}_2$, one should note the strong intramolecular hydrogen bond between triazole hydrogen and oxygen of ester group.

Вступ. Перспективним напрямком розвитку координаційної хімії є синтез комплексів металів з 1,2,4-триазолом та його похідними, оскільки отримані сполуки можуть бути застосовані в медицині, біології та для отримання каталізаторів реакції утворення похідних циклопропану з відповідних олефінів [1-3]. Різноманіття способів координації триазолів, що зумовлено наявністю трьох атомів азоту в п'ятичленному циклі, а також можливість введення в останній замісників різної природи зумовлює можливість отримання комплексів з різною будовою та властивостями. Так, у роботах [4-6] синтезовано і досліджено координаційні сполуки ряду перехідних металів з різноманітними похідними 1,2,4-триазолу. Деякі з них проявляють протиракову активність, наприклад комплекс $\text{Cu}(\text{II})$ з 4-аміно-3-(2-піколіл)-5-метил-[1,2,4]-триазолом [2]. Триазолвмісні координаційні сполуки перехідних металів з структурою зовнішнього електронного шару d^6 проявляють цікаві фотохімічні властивості. Вони здатні бути активаторами переходу хімічної енергії в світлову і навпаки [6], а отже можуть бути моделями для дослідження аналогічних процесів, що проходять в природі.

Тому актуальним кроком в напрямку дослідження координаційних сполук з 1,2,4-триазолвмісними лігандами нам вважається синтез комплексів, які б містили в своєму складі функціональні групи, здатні утворювати координаційні зв'язки з металами. Це дозволить суттєво розширити

спектр координаційних сполук з похідними триазолу та синтезувати ряд комплексів з корисними властивостями.

У даній роботі синтезовано новий ліганд етиловий ефір 5-(2-піридил)-1,2,4-триазол-α-ілоцтової кислоти (L) та досліджено комплекс з хлоридом міді на його основі ($\text{Cu}(\text{L})\text{Cl}_2$).

Об'єкти й методи дослідження. Етиловий ефір 5-(2-піридил)-1,2,4-триазол-α-ілоцтової кислоти було синтезовано конденсацією гідразиду піколінової кислоти з хлоргідратом моноімідоефіру малонілової кислоти. Комплекс отримували зливанням ацетонітрильних розчинів ліганду та солі. З розчину випадали зелені кристали складу $\text{Cu}(\text{L})\text{Cl}_2$, що відфільтровували, промивали ацетонітрилом і сушили на повітрі.

ІЧ-спектри синтезованих сполук в області 400-4000 cm^{-1} були записані на приладі UR-20 (таблетки KBr). Віднесення коливальних частот виконувалося на підставі порівняльного дослідження ІЧ-спектрів комплексу та ліганду.

Сpektри ЕПР знімали на ЕПР спектрометрі PS 100.X фірми ADANI. Робоча частота квіструну 9450 Мгц.

Експериментальний матеріал для розшифровки кристалічних структур було отримано на дифрактометрі Bruker Apex II CCD. Усі розрахунки виконані за програмою CRYSTALS [7-8].

Результати та їх обговорення. У ІЧ-спектрі вільного ліганду присутня широка смуга в області 2450 – 2850 cm^{-1} , яка обумовлена валентними коливаннями ν (N-H). На нашу думку форма смуги зумовлена пояско-

ється утворенням міжмолекулярних водневих зв'язків в кристалі речовини. На відміну від ліганду в ІЧ-спектрі Cu(L)Cl_2 при 3278 cm^{-1} спостерігається вузький інтенсивний пік, також викликаний коливаннями $\nu(\text{N-H})$. Така відмінність у формі та положенні може бути зумовлена утворенням внутрішньо молекулярного водневого зв'язку між воднем триазольного циклу та карбонільним киснем естерної групи, що, власне, підтверджується дани-

ми РСА. Дві характерні для складно ефірної групи смуги $\nu(\text{C=O})$ та $\nu(\text{C-O-C})$ у вільному ліганді спостерігаються при 1739 cm^{-1} та 1190 cm^{-1} відповідно. При координації ці смуги дещо зміщуються і знаходяться при 1709 cm^{-1} і при 1212 cm^{-1} . Смуги поглинання в області $1200\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ зумовлені коливаннями піридинового та триазольного гетероциклів (рис. 1а).

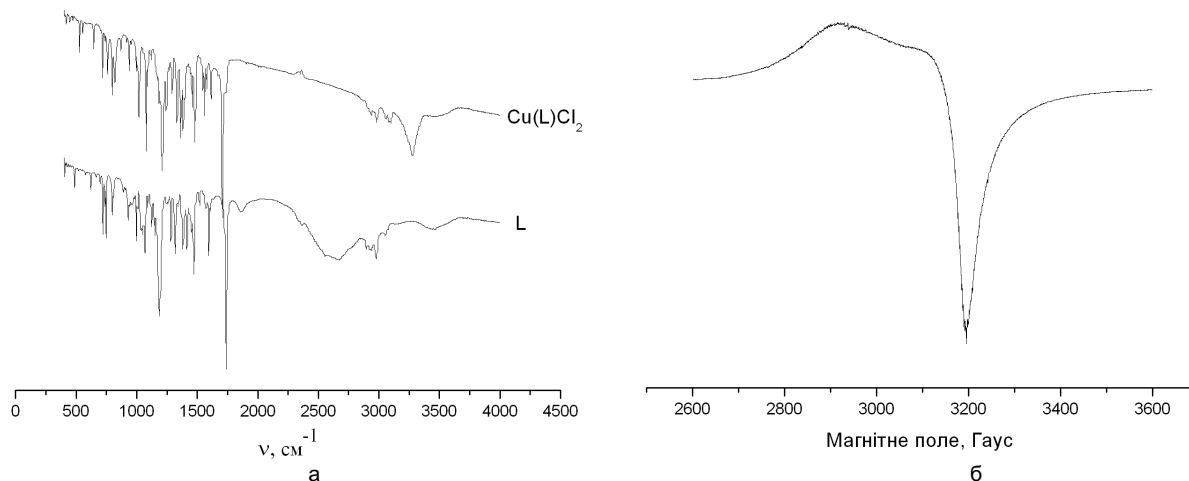


Рис. 1. ІЧ-спектри етилового ефіру 5-(2-піридил)-1,2,4-триазол- α -ілоцтової кислоти (L) та комплексу Cu(L)Cl_2 на його основі (а) та ЕПР-спектр полікристалічного зразка комплексу Cu(L)Cl_2 записаний при кімнатній температурі.

Полікристалічний зразок сполуки Cu(L)Cl_2 було досліджено методом ЕПР-спектроскопії. Форма спектру характерна для моноядерних плоскокватратних комплексів міді ($g_{\perp}=2,137$, $g_{\parallel}=2,312$). В ЕПР-спектрі не спостерігається надтонкого розщеплення, хоча широкі лінії спектру можуть бути результатом взаємодії неспареного електрона металу з ядрами азотів через які йде координація йоном металу молекули ліганду (рис 1б).

Молекулярну будову Cu(L)Cl_2 було встановлено методом повного рентгено-структурного аналізу (РСА). Координаційне оточення міді в комплексі плоскокватратне, утворене двома атомами хлору та двома атомами азоту піридинового та триазольного циклів ліганду, координова-

ного бідентатно-хелатно з утворенням п'ятичленного метало циклу (рис. 2). Відстані Cu-Cl складають $2,227(1)$ та $2,2204(11)\text{ Å}$, а кут ClCuCl становить $-92,74(4)^{\circ}$. Система зв'язків Cu(1)N(1-4)C(1-7) знаходиться практично в одній площині і їх відхилення від середньокватратичної площини не перевищують $0,033\text{ Å}$, дієдральні кути між центральною $\text{Cu(1)N(1)N(2)C(5)C(6)}$ площиною та кільцями N(1)C(1-5) , N(2-4)C(6)C(7) становлять лише $1,7$ та $2,0^{\circ}$ відповідно. Цікавою особливістю даної структури є існування сильного внутрішньо молекулярного водневого зв'язку між воднем триазольного кільця та киснем естерної групи $\text{N(3)-H}\cdots\text{O(1)}$ ($\text{N}\cdots\text{O } 2,681(4)\text{ Å}$, $\text{NHO } 126,6^{\circ}$).

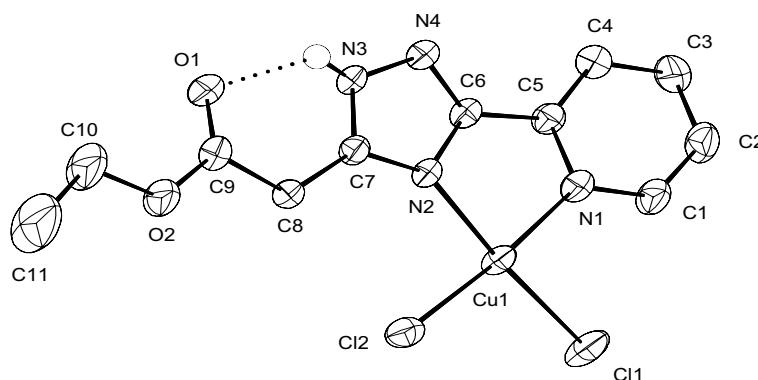


Рис. 2. Молекулярна будова Cu(L)Cl_2

Висновки. Таким чином у роботі синтезовано координаційну сполуку міді на основі етилового ефіру 5-(2-піридил)-1,2,4-триазол- α -ілоцтової кислоти і вивчено її спектральні властивості, а методом РСА встановлено її склад та будову. Показано, що координаційне оточення міді в комплексі плоскокватратне, утворене двома атомами хлору та двома атомами азоту піридинового та триазольного циклів ліганду, координованого бідентатно-хелатно з утворенням п'ятичленного метало циклу.

- Gaccioli, F., Franchi-Gazzola, R., Lanfranchi, M., Marchio, L., Metta, G., Pellinghelli, A., Tardito, S., Tegoni, M. Synthesis, solution equilibria and antiproliferative activity of copper(II) aminomethyltriazole and aminomethylthioxotriazoline complexes // J. Inorg. Biochem. - 2005. - Vol. 99. - P. 1573 - 1584.
- Ferrer, S., Ballesteros, R., Sambartolome, A., Gonzalez, M., Alzuet, G., Borrás, J., Liu, M. Syntheses, crystal structures, and oxidative DNA cleavage of some Cu(II) complexes of 5-amino-3-pyridin-2-yl-1,2,4-triazole // J. Inorg. Biochem. 2004. - Vol. 98. - P. 1436 - 1446.
- Ardizzoia, G. A., Brenna, S., Castelli, F., Galli, S., Marelli, C., Maspero, A. New copper(I) and silver(I) triazolato-complexes: Synthesis, reactivity and catalytic activity in olefin cyclopropanation // J. Organomet. Chem. - 2008. - Vol. 693. - P. 1870 - 1876.
- Klingele, M.H., Noble, A., Boyd, P., Brooker, S. Synthesis and X-ray crystal structures of some mononuclear and

dinuclear complexes of 4-isobutyl-3,5-di(2-pyridyl)-4H-1,2,4-triazole // Polyhedron - 2007. - Vol. 26. - P. 479 - 485. 5. Klingele, M.H., Brooker, S. The coordination chemistry of 4-substituted 3,5-di(2-pyridyl)-4H-1,2,4-triazoles and related ligands // Coord. Chem. Rev. - 2006. - Vol. 359. - P. 3875 - 3887. 6. Burke, H.M., Gallagher, J.F., Indelli, M.T., Vos, J.G. The synthesis and characterization of Rh(III) complexes with pyridyl triazole

ligands // Inorg. Chim. Acta - 2004. - Vol. 357. - P. 2989 - 3000. 7. Sheldrick, G.M. // SADABS: Program for scaling and correction of area detector data. University of Gottingen, Germany, 1996. 8. Watkin, D.J., Prout, C.K., Carruthers, J.R., Betteridge, P.W. // CRYSTALS Issue 8. Oxford: Chemical Crystallography Laboratory, University of Oxford, 1996.

Надійшла до редколегії 25.04.08

УДК 543.2, 542.61, 543.062, 661.183.1

А. Горбачевський, асп., В. Дорошук, канд. хім. наук, Н. Куцевська, д-р тех. наук

МІЦЕЛЯРНА ЕКСТРАКЦІЯ ТАЛІЮ У ПРИСУТНОСТІ АЛІФАТИЧНИХ МОНОКАРБОНОВИХ КИСЛОТ ТА АМІНІВ ПРИ ТЕМПЕРАТУРІ ПОМУТНІННЯ

Вивчено міцелярну екстракцію талію з карбоновими кислотами у фази неіонних ПАВ Triton X-100 та Triton X-114 при температурі помутніння. Встановлено оптимальні умови міцелярно-екстракційного вилучення металу. Розроблено методику атомно-абсорбційного визначення талію в природних водах з попереднім міцелярно-екстракційним концентруванням в присутності капринової кислоти та октиламіну.

The micellar extraction of thallium with carboxylic acids into phases of non-ionic surfactant Triton X-100 and Triton X-114 at cloud point temperature was investigated. The optimum conditions of micellar extraction of metal ion were established. The procedure of atomic-absorption determination of thallium in the natural water after micellar extraction preconcentrating was elaborated.

Вступ. Талій відноситься до групи найбільш токсичних антропогенних забруднювачів навколишнього середовища. Іони талію вражають нервову систему людини, шлунково-кишковий тракт, нирки [3]. Концентрація талію у природних об'єктах надзвичайно низька, що унеможливорює його визначення прямими аналітичними методами без попереднього концентрування. В більшості випадків для цього використовується екстракція галогенідних комплексів металу у присутності краун-ефірів, протиіонів органічних барвників та аналітичних реагентів з подальшим спектрофотометричним визначенням [3]. Однак такі підходи не забезпечують належної чутливості гібридних аналітичних методик визначення талію в об'єктах навколишнього середовища.

Додаткові можливості екстракції реалізуються в новому методі концентрування – міцелярній екстракції мікрокомпонентів фазами неіонних поверхнево-активних речовин (НПАВ) при температурі помутніння [6,7,9]. Перспективність міцелярно-екстракційного концентрування обумовлена досягненням високих коефіцієнтів абсолютного концентрування при використанні для аналізу невеликих об'ємів проб, можливістю вилучення гідрофобних і гідрофільних субстратів. Крім цього, екстракція фазами неіонних ПАВ забезпечує низьку собівартість, простоту і зручність аналітичних методик в порівнянні з екстракцією органічними розчинниками. Міцелярна екстракція добре поєднується зі спектрофотометричним, атомно-абсорбційним, атомно-емісійним, хроматографічними і електрохімічними методами аналізу, що сприяє ефективному застосуванню прийому в гібридних аналітичних методиках [9]. Крім безпосереднього концентрування, раціональна модифікація аналітичних систем поверхнево-активними речовинами може додатково знижувати межу визначення мікроелементів практично всіма відомими методами.

Відсутність даних літератури по міцелярній екстракції талію у поєднанні з необхідністю ефективного концентрування металу при роботі з природними об'єктами створюють передумови для пошуку раціональних міцелярно-екстракційних систем для вилучення металу. Тому метою роботи була розробка методики атомно-абсорбційного визначення талію у природних водах з попереднім міцелярно-екстракційним концентруванням.

Реагенти й апаратура. У роботі використовували поліоксигетильовані алкілфеноли Triton X-100 та Triton X-114 (Merck). Вибір для міцелярної екстракції препаратів серії Triton був обумовлений їх доброю розчинністю у воді, низьким значенням критичної концентрації міцелоутворення та великою солюбілізаційною ємністю. Крім того, вибрані препарати здатні до більш швидкого, у порівнянні з іншими неіонними ПАВ, фор-

мування міцелярних фаз при нагріванні розчинів, компактністю та високою в'язкістю утворюваних фаз НПАВ, що дозволяло відокремлювати їх від водного розчину декантацією. Робочі розчини ПАВ готували розчиненням точної наважки препаратів у дистильованій воді

У роботі використовували капринову кислоту ("ЧДА") та октиламін (Merck). Розчини реагентів готували розчиненням точної наважки препаратів у водно-міцелярному розчині НПАВ відповідної концентрації. Робочі розчини талію (I) та талію (III) готували розчиненням TlNO_3 та Tl_2O_3 у воді та концентрованої азотної кислоти, відповідно.

Кислотність розчинів контролювали за допомогою рН-метра "рН-340" та іоніміру лабораторного "И-160М" з скляним електродом ЭСЛ-43-07.

Методика експерименту. Водні розчини НПАВ, що містили всі необхідні компоненти, поміщали у калібровані мірні циліндри об'ємом 10 мл, закріплювали у штативі і занурювали у водяну баню та нагрівали. Температуру розчинів контролювали за допомогою термометрів, занурених у циліндри та безпосередньо у водяну баню. Температуру помутніння реєстрували при появі характерної опалесценції розчинів. Густина міцелярної фази дещо більша за густину води і утворювана фаза НПАВ збиралась на дні мірного циліндра. Водну фазу відділяли декантацією, а міцелярну фазу перед проведенням визначення розбавляли дистильованою водою до необхідного об'єму. Розподіл талію у системі вода-фаза НПАВ контролювали методом полуменевої атомно-абсорбційної спектроскопії за допомогою спектрометра "Сатурн" при довжині хвилі 276,8 нм. Склад горючої суміші: ацетилен-повітря.

Результати та їх обговорення. Карбонові кислоти є класичними комплексоутворювачами при екстракції іонів металів органічними розчинниками. Перспективність використання цих реагентів для екстракційного концентрування обумовлюється їх відносною доступністю і дуже високою, на відміну від хелатоутворюючих реагентів, екстракційною ємністю. Поряд з цим, перевагами карбонових кислот є здатність до регенерації, нетоксичність, високі температури кипіння. Карбонові кислоти та їх суміші з амінами також запропоновані для екстракційного вилучення багатьох металів [2,4,5,8]. Велика загальна гідрофобність у поєднанні з дифільною структурою надає додаткові переваги для таких екстрагентів у міцелярно-екстракційних системах на основі НПАВ. Зокрема, у літературі запропоновані методики атомно-абсорбційного визначення купруму, плумбуму, кобальту, нікелю, цинку та кадмію з попереднім міцелярно-екстракційним концентруванням у вигляді карбоксилатних або амінокарбоксилатних комплек-

© Горбачевський А., Дорошук В., Куцевська Н., 2008

ксив [1]. Тому у роботі дослідили можливість використання гідрофобної капринової кислоти для вилучення талію (I) та талію (III) у мицелярну фазу НПАР. З літератури відомо, що у лужному середовищі аніони карбонових кислот перешкоджають фазовому розшаруванню у розчинах НПАР. Для уникнення такого впливу мицелярну екстракцію металу проводили у приступності гідротропних домішок октиламіну [1].

Як видно з рис. 1, у присутності капринової кислоти та октиламіну (рН 7-10) талій (I) вилучається у мицелярну фазу Triton X-100 лише на $\approx 45\%$. Низький ступінь вилучення металу може бути обумовлений малою стійкістю карбоксилатних комплексів, а також гідролізом металу при нагріванні розчинів до температури помутніння. Так, неіонний препарат Triton X-100 характеризується порівняно високою температурою помутніння (65°C), що може призводити до руйнування лабільних субстратів у процесі концентрування. Однак, при використанні для екстракції талію (I) неіонної ПАР Triton X-114, яка характеризується низькою температурою помутніння ($20-22^\circ\text{C}$), повноти вилучення металу у мицелярну фазу досягти не вдалося. Так, в діапазоні рН 7-10 талій (I) вилучається у фазу Triton X-114 на $\approx 70\%$.

Підвищення ступеню окислення металу сприяє його комплексоутворенню з органічними реагентами у більш кислому середовищі [3]. Тому на наступному етапі роботи дослідили мицелярну екстракцію талію (III) каприновою кислотою у фазу НПАР. Так, у високотемпературну фазу Triton X-100 в інтервалі рН 4-7 метал екстрагується на $\approx 75\%$. Як у і у попередньому випадку, низька ефективність вилучення, з нашої точки зору, обумовлюється гідролізом талію (III) при нагріванні водно-мицелярних розчинів до температури помутніння. Повне вилучення талію (III) у приступності капринової кислоти та октиламіну спостерігається в діапазоні рН 4-7 при використанні низькотемпературного Triton X-114, рис. 1.

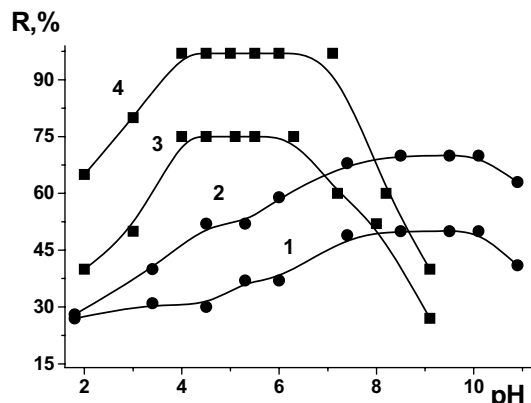


Рис.1. Вплив кислотності на ступінь вилучення TI^+ (1,2) та TI^{3+} (3, 4) в мицелярну фазу Triton X-100 (1, 3) та Triton X-114 (2, 4) у присутності капринової кислоти та октиламіну. $C_{\text{TI}}=6$ мг/л, $C_{\text{HA}}=0,01$ моль/л, $C_{\text{Am}}=0,01$ моль/л, $C_{\text{НПАР}}=2\%$.

Залежність ступеню вилучення металу в мицелярну фазу від концентрації капринової кислоти в присутності октиламіну має вид кривої насичення і виходить на плато ($R > 95\%$) при $C_{\text{HR}}=0,005$ моль/л (рис.2а). Досягнення повноти екстракції металів розведеними розчинами капринової кислоти та можливість створення більш концентрованих водно-мицелярних розчинів екстрагенту свідчить про велику екстракційну ємність мицелярної системи.

Аналіз залежності $\lg D = f(\lg C_{\text{HR}})$ дає змогу встановити загальне стехіометричне співвідношення метал : карбонова кислота в комплексі, що екстрагується. Тангенс кута нахилу цієї залежності відповідає загальній кількості лігандів, що входять до складу комплексу. Встановлено, що для систем талій (III) – капринова кислота, в присутності аміну, значення $\text{tg } \alpha$ близьке до 1 і в мицелярну фазу екстрагуються карбоксилатні комплекси із співвідношенням метал : капринова кислота 1 : 1 (рис. 2б).

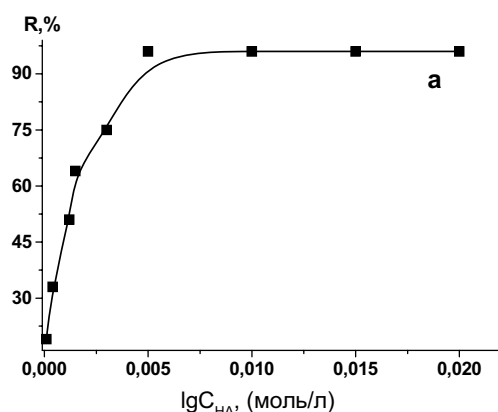
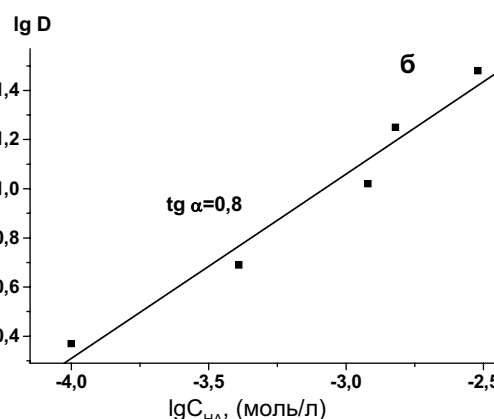


Рис.2. Залежність ступеню вилучення (а) та логарифму коефіцієнту розподілу (б) талію (III) у системі вода – фаза Triton X-114 у присутності октиламіну від концентрації капринової кислоти. $C_{\text{TI}}=3 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $C_{\text{Am}}=0,01$ моль/л, $C_{\text{НПАР}}=2\%$, рН=4,0



З урахуванням отриманих даних було розроблено методику атомно-абсорбційного визначення талію в природній воді з попереднім мицелярно-екстракційним концентруванням в мицелярну фазу НПАР. Для усунення заважального впливу природних комплексантів – гумінових та фульвових кислот, підкислену до рН 1-2 пробу води піддавали ультразвуковому опроміненню. Заважального впливу карбонат-іонів, які утворюють з октиламином, при аналізі водопровідної води, позбувалися кип'ятінням підкисленої до рН 1,5-2 проби води протягом 15 хв.

Методика атомно-абсорбційного визначення талію у воді з попереднім мицелярно-екстракційним концентруванням. В склянку об'ємом 150 мл вносили 100 мл підготовленої води і розчиняли в ній 1,0 г препарату Triton X-114. До отриманого розчину додавали 0,090 г капринової кислоти та 0,130 г октиламіну і перемішували до повного розчинення реагентів. За допомогою розчину азотної кислоти встановлювали рН системи 4,0. Отриманий розчин нагрівали на водяній бані до температури помутніння ($\approx 20^\circ\text{C}$) і витримували при цій тем-

пературі протягом 20 хв до повного розшарування фаз. Після охолодження водну фазу відділяли декантацією, а мицелярну фазу ($VMF=1\text{ см}^3$) розбавляли дистильованою водою до 5 мл і проводили атомно-абсорбційне визначення талію. Вміст металу в пробі знаходили за градувальним графіком, для побудови якого в 6 мірних колб об'ємом 25 мл вносили 0,7; 1,0; 1,5;...; 3,0 мл стандартного розчину талію з концентрацією $7,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л і доводили до мітки $\approx 20\%$ -ним розчином Triton X-114, що відповідає концентрації НПАВ в екстракті після розведення.

Висновки. Вивчено мицелярну екстракцію талію з карбоновими кислотами у фази неіонних ПАВ Triton X-100 та Triton X-100 при температурі помутніння. Встановлено оптимальні умови мицелярно-екстракційного вилучення металу. Розроблено методику атомно-абсорбційного визначення талію в природних водах з попереднім мицелярно-екстракційним концентруванням в присутності капринової кислоти та октиламіну.

Робота частково профінансована Грантом Президента України для підтримки наукових досліджень молодих учених (Грант GP/F26/0071)

1. Дорошук, В.А. // Автореф. дис. канд. хим. наук. Киев. - 2003.
2. Дорошук, В.А., Куличенко, С.А. Концентрирование кадмия фазами неионного ПАВ ОП-10 при температуре помутнения // Журн. аналит. хим. - 2005. - Т. 60, №5. - С.458-463.
3. Коренман, И.М., Аналитическая химия таллия, М., 1960. - С. 8-9.
4. Куличенко, С.А., Дорошук, В.А., Ищенко, В.Б. Мицеллярно-экстракционное концентрирование свинца фазами неионных ПАВ при температуре помутнения // Химия и технология воды. - 2002. - Т. 24, №3. - С. 248-256.
5. Куличенко, С.А., Дорошук, В.А. Атомно-абсорбционное определение цинка с предварительным мицеллярно-экстракционным концентрированием фазами неионных ПАВ // Журн. аналит. хим. - 2003. - Т. 58, №6. - С. 586-590.
6. Штыков, С.Н. Химический анализ в нанореакторах: основные понятия и применение // Журн. аналит. химии. - 2002. - Т. 57, №10. - С. 1018-1028.
7. Hinze, W.L. Pramauro, E. A critical review of surfactant-mediated phase separations (cloud point extractions): theory and applications // CRC Crit. Rev. Anal. Chem. - 1993. - Vol. 24, № 2. - P. 133-177.
8. Kulichenko, S.A., Doroschuk, V.O., Lelyushok, S.O. The cloud point extraction of copper (II) with monocarboxylic acids into non-ionic surfactant phase // Talanta. - 2003. - Vol. 59, № 4. - P. 767-773.
9. Quina, F.H., Hinze, W.L. Surfactant-mediated cloud point extractions: an environmentally benign alternative separation approach // Ind. Eng. Chem. Res. - 1999. - Vol. 38, №11. - P. 4150-4168.

Надійшла до редколегії 12.09.08