

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 lectures, scientists, aspirants and students.

|                                |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
|--------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>ВІДПОВІДАЛЬНИЙ РЕДАКТОР</b> | М.С. Слободяник, д-р хім. наук, проф., чл.-кор. НАН України.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |
| <b>РЕДАКЦІЙНА КОЛЕГІЯ</b>      | 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. |
| <b>Адреса редколегії</b>       | 01030, Київ, вул. Володимирська, 60, хімічний факультет<br>☎ 8 (38044) 239 33 98                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |
| <b>Затверджено</b>             | Вченою радою хімічного факультету<br>14.02.09 (протокол № 7)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |
| <b>Атестовано</b>              | Вищою атестаційною комісією України.<br>Постанова Президії ВАК України<br>№ 1-05/7 від 09.06.99                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
| <b>Зареєстровано</b>           | Міністерством інформації України.<br>Свідоцтво про державну реєстрацію КІ № 251 від 31.10.97                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |
| <b>Засновник та видавець</b>   | Київський національний університет імені Тараса Шевченка,<br>Видавничо-поліграфічний центр "Київський університет".<br>Свідоцтво внесено до Державного реєстру<br>ДК № 1103 від 31.10.02                                                                                                                                                                                                                             |
| <b>Адреса видавця</b>          | 01601, Київ-601, 6-р Т.Шевченка, 14, кімн. 43<br>☎ (38044) 239 31 72, 239 32 22; факс 239 31 28                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |

|                                                                                                                                                                                                       |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Неділько С., Наумова Д., Войтенко Т.</b><br>Вивчення заміщень у Bi – вмісній ВТНП кераміці .....                                                                                                   | 4  |
| <b>Затовський І., Городилова Н., Слободяник М.</b><br>Мікрохвильовий синтез карбонат – вмісних гідроксиапатитів типу В .....                                                                          | 5  |
| <b>Щербина М., Куліченко С.</b><br>Фази на основі цетилпіридинію хлориду для цілей концентрування .....                                                                                               | 7  |
| <b>Давиденко Ю., Павленко В., Фрицький І., Іскендеров І.</b><br>Синтез та дослідження моноядерного комплексу міді (II) з 3,5-диметил-1 <i>H</i> -піразолом .....                                      | 9  |
| <b>Трохименко А., Запорожець О., Голуб О.</b><br>Сорбційне вилучення пінополіуретанами йоду з високомінералізованих геотермальних вод Кримського півострова .....                                     | 11 |
| <b>Шевченко Г., Куліченко С.</b><br>Вплив НПАР – стабілізованих емульсій на утворення та стійкість асоціатів бромфенолового синього з катіонами ПАР .....                                             | 13 |
| <b>Рева Т., Зайцев В., Трохименко О.</b><br>Сорбційна здатність кремнеземів з прищепленими комплексоутворюючими групами до іонів Zn(II), Hg(II), Fe(III), Cu(II), Cd(II) та Pb(II) .....              | 15 |
| <b>Горбачевський А., Дорошук В., Куліченко С., Куцевська Н.</b><br>Міцелярно-екстракційне концентрування ртуті фазами неіонних поверхнево-активних речовин при температурі помутніння .....           | 19 |
| <b>Коваленко Н., Воловенко Ю.</b><br>Практичне застосування деяких конденсованих імідазолів .....                                                                                                     | 20 |
| <b>Затовський І.</b><br>Конденсовані фосфати титану у розплавах поліфосфорних кислот .....                                                                                                            | 24 |
| <b>Дорошук Р., Хаврюченко О., Лампека Р.</b><br>Оцінка реакційної здатності п'ятичленних С-гетерилнітронів та їх координаційних сполук з Cu <sup>2+</sup> методом квантовохімічного моделювання ..... | 26 |
| <b>Федорчук О.</b><br>Міцелярно-екстракційне концентрування алюмінію та феруму фазами неіонних поверхнево-активних речовин у присутності індукуючих добавок .....                                     | 28 |
| <b>Тананайко О., Міськів Ю., Харітон Н.</b><br>Визначення глюкози з використанням глюкооксидази та каталази .....                                                                                     | 30 |
| <b>Зенькович О.</b><br>Особливості синтезу Bi – вмісних ВТНП сполук .....                                                                                                                             | 32 |
| <b>Кращо Т., Труш В., Слива Т., Труш Є., Коновалова І.</b><br>Синтез та властивості різних похідних 1-гептілтіо-3-( <i>o</i> -хлорфенокси)-2-пропанола .....                                          | 36 |
| <b>Неділько С., Фесич І., Дзязько О., Дрозд В., Багінський І.</b><br>Фазоутворення в системі La – Li – Sr – Co – O .....                                                                              | 38 |
| <b>Халаф В., Зайцев В., Левчик В., Галицька О.</b><br>Визначення кофеїну в безалкогольних напоях методом оберненофазової високоефективної рідинної хроматографії .....                                | 40 |
| <b>Кисіль А., Войтенко Т.</b><br>Вивчення взаємодії похідних 1- <i>R</i> -2-метил-1 <i>H</i> -імідазоімідазо[2,1- <i>a</i> ]ізоіндолу з похідними малеїніміду .....                                   | 42 |
| <b>Хаврюченко О., Голуб О.</b><br>Експериментальне та квантовохімічне дослідження будови композитів полігідридсилоксана з фулереном C <sub>60</sub> .....                                             | 45 |
| <b>Зайцев В., Трохименко О., Писарев Є.</b><br>Актуальні питання контролю вмісту йоду в харчових продуктах, сільськогосподарській сировині та біологічних рідинах .....                               | 47 |
| <b>Старова В., Костюк О., Куліченко С.</b><br>Ізоелектрична точка білку у розчинах поверхнево-активних речовин та її вплив на умови міцелярно-екстракційного вилучення біологічних субстратів .....   | 49 |
| <b>Неділько С., Шафорост Ю., Зенькович О.</b><br>Термогравіметричне дослідження синтезу ВТНП сполук складу Ln123 .....                                                                                | 53 |
| <b>Магеррамов А., Мирзоева М., Гасанов В., Садыхова Н., Аллахвердиев М., Хиля О., Іщенко В.</b><br>Синтез та властивості різних похідних 1-гептілтіо-3-( <i>o</i> -хлорфенокси)-2-пропанола .....     | 55 |

## CONTENTS

|                                                                                                                                                                                                                |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Nedilko S., Naumova D., Voitenko T.</b><br>Study of substituting in Bi - containing high-temperature superconducting ceramics .....                                                                         | 4  |
| <b>Zatovsky I., Gorodilova N., Slobodyanik M.</b><br>Microwave synthesis of b-tipe carbonated hydroxyapatite .....                                                                                             | 5  |
| <b>Shcherbina M., Kulichenko S.</b><br>Phases on the basis of the cetylpyridinium chloride for preconcentration purposes .....                                                                                 | 7  |
| <b>Davydenko Y., Pavlenko V., Fritsky I., Iskenderov I.</b><br>Synthesis and studying of the mononuclear complex Cu (II) with 3,5-dimethyl-1 <i>H</i> -pyrazole .....                                          | 9  |
| <b>Trohimenko A., Zaporozhets O., Golub O.</b><br>The sorbtiv exception with polyurethane foams of iodine from high mineral geothermal waters of Crimean peninsula .....                                       | 11 |
| <b>Shevchenko G., Kulichenko S.</b><br>The influence of stabilized by non-ionic surfactants emulsions onto the formation and stability<br>of the associates of bromophenol blue with cationic surfactants..... | 13 |
| <b>Reva T., Zaitsev V., Trokhymenko O.</b><br>Adsorption properties of silicas with covalently attached complexing groups<br>towards Zn(II), Hg(II), Fe(III), Cu(II), Cd(II) and Pb(II) ions.....              | 15 |
| <b>Gorbachevskiy A., Doroschuk V., Kulichenko S., Kuschevskaya N.</b><br>Cloud point extraction of mercury at the presence of aliphatic monocarboxylic acids and amines .....                                  | 19 |
| <b>Kovalenko N., Volovenko Y.</b><br>The practical application of some condensed imidazoles.....                                                                                                               | 20 |
| <b>Zatovsky I.</b><br>Formation of titanium-containing phosphates in polyphosphate acids' melts.....                                                                                                           | 24 |
| <b>Doroschuk R., Khavryuchenko O., Lampeka R.</b><br>Estimation of 5-fold C-heterylnitrones and their Cu <sup>2+</sup> complexes reactivity by quantum chemical simulation .....                               | 26 |
| <b>Fedorchuk O.</b><br>Micellar-extraction preconcentration of aluminium and ferrum (III) by the non-ionic surfactants phases<br>at the presence of the inducing addition .....                                | 28 |
| <b>Tananaiko O., Miskiv Iu., Hariton N.</b><br>Determination of glucose with the help of glucose oxidase and catalase.....                                                                                     | 30 |
| <b>Zenkovich E.</b><br>Spesificity of Bi – containing HTSC compounds synthesis.....                                                                                                                            | 32 |
| <b>Kratchko T., Trush V., Sliva T., Trush E., Konovalova I.</b><br>Synthesis and investigation of lanthanides tetrakis-complexes with dimethyl-p-toluisulphonilamidophosphate .....                            | 36 |
| <b>Nedilko S., Fesych I., Dzyazko A., Drozd V., Baginskiy I.</b><br>Phase formation in the system La – Li – Sr – Co – O.....                                                                                   | 38 |
| <b>Khalaf V., Zaitsev V., Levchyk V., Galytska O.</b><br>Determination of caffeine in bavarages by reversed phase high performance liquid chromatofgaphy .....                                                 | 40 |
| <b>Kysil A., Voitenko Z.</b><br>The reaction of 1-R-2-Me-1 <i>H</i> -imidazo[2,1- <i>a</i> ]isoindole with maleinimide derivatives was investigated .....                                                      | 42 |
| <b>Khavryuchenko O., Golub O.</b><br>Experimental and quantum chemical study of polyhydridesiloxane-C <sub>60</sub> composite structure .....                                                                  | 45 |
| <b>Zaitsev V., Trohimenko O., Pisarev E.</b><br>Pressing questions of the control of contents iodine in foodstuff, agricultural raw material and biological liquids .....                                      | 47 |
| <b>Starova V., Kostuk O., Kulichenko S.</b><br>Isoelectric point of protein into surfactants solutions and its influence on the conditions<br>of biological substrates micellar extraction .....               | 49 |
| <b>Nedilko S., Shaforost Yu., Zenkovich E.</b><br>Termogravimetric investigation of HTSC Ln123 compounds synthesis .....                                                                                       | 53 |
| <b>Magerramov A., Mirzoeva M., Gasanov V., Sadykhova N., Allakhverdiev M., Khilya O., Ishenko V.</b><br>Synthetics and properties of various 1-septiltio-3-(o-chlorophenoxy)-2-propanol derivatives.....       | 55 |

# ВИВЧЕННЯ ЗАМІЩЕНЬ У ВІ-ВМІСНІЙ ВТНП КЕРАМІЦІ

Досліджено утворення ВТНП сполук складу  $\text{Bi}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ , встановлено вплив заміщення Ві на La, Nd, Eu, Ho, Er, Lu на кристалічну будову та температуру переходу у надпровідний стан. Рентгенографічні дослідження показали, що в системі  $\text{Bi}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$  (Ln- La, Nd, Eu, Ho, Er, Lu) у випадку Ln-La зі збільшенням ступеня заміщення  $x$  спостерігається збільшення параметрів  $a$  та  $c$ . Для Ln- Nd, Eu, Ho, Er, Lu зі збільшенням ступеня заміщення  $x$  параметри  $a$  і  $c$  зменшуються. Температура переходу у надпровідний стан для зразків із заміщенням типу  $\text{Bi}^{3+}/\text{Ln}^{3+}$  знижується, в порівнянні з чистою  $\text{Bi2212}$  фазою.

Formation of high-temperature superconducting ceramics of composition of  $\text{Bi}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$  was investigated. Effect of Bi replacement for La, Nd, Eu, Ho, Er, Lu on the crystalline structure and critical temperature was shown. Our XRD studies of the  $\text{Bi}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$  (Ln- La, Nd, Eu, Ho, Er, Lu) system showed that in case of Ln-La with the increase of degree of substituting  $x$  there is an increase of parameters  $a$  and  $c$ . For Ln- Nd, Eu, Ho, Er, Lu with the increase of degree of substituting  $x$  parameters  $a$  and  $c$  decrease. Temperature of passing into the superconducting state for samples with replacement of  $\text{Bi}^{3+}/\text{Ln}^{3+}$  decrease, in comparison to the clean  $\text{Bi2212}$  phase.

**Вступ.** Надпровідні сполуки на основі оксиду бісмуту мають ряд переваг: досить високу температуру переходу в надпровідний стан (90–110 K) та відносно високу хімічну стабільність та стійкість до деградації [1]. Сполуки типу 2212 здатні до плавлення та спікання при відносно невисоких температурах, що може суттєво полегшити технологію одержання надпровідних матеріалів: плівок, монокристалів, об'ємної кераміки. Матеріали на основі Bi-2212 кераміки вже знайшли своє практичне використання в техніці, зокрема при виготовленні довгомірних виробів - стрічок, дротів [2].

Розвиток кристалохімії надпровідних оксидів на основі виявлення особливостей їхніх реальних структур є базою для створення матеріалів із потрібними властивостями. Встановлення взаємозв'язку між фізико-хімічними властивостями та будовою, дослідження природи впливу ізоморфних заміщень на надпровідні властивості, дозволяють розробити рекомендації відносно застосувань таких сполук у пристроях електронної техніки.

Мета даної роботи полягала у вивченні впливу заміщень  $\text{Bi}^{3+}$  на  $\text{Ln}^{3+}$  на фазовий склад та електорофізичні властивості у сполуці складу  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_y$  та знаходження залежності параметрів кристалічної ґратки від складу для заміщених сполук.

**Об'єкти та методи дослідження.** Полікристалічні зразки складних купратів бісмуту складу  $\text{Bi2212}$ , що містять рідкісноземельні елементи, синтезували двостадійним методом з попереднім одержанням прекурсору [3]. На першому етапі суміш стронцій, кальцій карбонатів та купрум (II) оксиду, взятих у стехіометричному співвідношенні 2:1:2, ретельно перетертали у агатовій ступці і відпалювали у фарфорових тиглях у муфельній печі протягом 12 годин при температурі 750–780 °C до зникнення коливальних груп  $\text{CO}_3^{2-}$  на ІЧ-спектрах, одержуючи тим самим прекурсор для подальшого синтезу заданих складів. На другому етапі до одержаного прекурсору додавали розраховану кількість бісмуту (III) оксиду, ретельно гомогенізували суміш, пресували в таблетки діаметром  $\approx 10$  мм, товщиною  $\approx 1$  мм і відпалювали їх у печі протягом 100 годин при 810–830 °C на повітрі. Під час синтезу для покращення контактів між зернами зразки після 24–48 годин прожарювання були декілька раз подрібнені в агатовій ступці і знову сформовані у таблетки.

Загартування зразків проводили при швидкому охолодженні від температури прожарювання до кімнатної температури, поміщаючи одержані зразки у ексікатор.

Всі вихідні речовини були промислового виробництва і кваліфікації не нижче "х.ч.". Всі реактиви, що використовувались для синтезу керамічних матеріалів були проаналізовані на вміст катіону відповідного металу. Вміст іонів рідкісноземельних елементів визначався прямим трилонометричним титруванням з індикатором ксиленоловим

оранжевим [4], купруму (II) прямим трилонометричним титруванням з індикатором мурексидом, бісмуту – прямим трилонометричним титруванням з індикатором пірокатехіновим фіолетовим [4].

Фазовий склад і параметри кристалічних ґраток визначали рентгенографічним методом на дифрактометрі ДРОН-3М,  $\text{CuK}\alpha$  випромінювання з Ni-фільтром.

Залежність електроопору від температури, в інтервалі 300–77 K, вимірювали на установці "АСТС" стандартним чотирьохконтактним методом з нанесенням індій-галієвої евтектики зі швидкістю охолодження 3 K/хв.

Вимірювання критичної температури зразків складу  $\text{Bi}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{6+z}$  (Ln-La, Nd, Ho, Lu) проводили індуктивним методом по зміні комплексної магнітної сприйнятливості на частоті 1985 Гц за допомогою фазочутливого нановольтметра "МЕРА" при швидкості зміни температури 1 K/хв.

**Результати та їх обговорення.** Рентгенографічні дослідження зразків складу  $\text{Bi}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$  (Ln-La, Nd, Eu, Ho, Er, Lu) показали, що межі гомогенності для Ln-La складають  $0 \leq x \leq 0,15$ , для Ln-Nd, Eu –  $0 \leq x \leq 0,2$ , для Ln-Ho –  $0 \leq x \leq 0,25$ , для Ln-Er, Lu –  $0 \leq x \leq 0,3$ . При зростанні значення  $x$  поряд з фазою Bi-2212 з'являються домішки фази Bi-2201, а також  $\text{CaCu}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuO}$ . При цьому спостерігається зміна параметрів основної порівняно з чистою Bi-2212 фазою.

Отже, для системи  $\text{Bi}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$  (La, Nd, Eu, Ho, Er, Lu) область гомогенності зменшується від  $\text{Lu}^{3+}$  до  $\text{La}^{3+}$ .

В системі  $\text{Bi}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$  (Ln- La, Nd, Eu, Ho, Er, Lu), за даними рентгенографічного аналізу, у випадку Ln-La зі збільшенням ступеня заміщення  $x$  спостерігається збільшення параметрів  $a$  та  $c$  (табл.). Одночасно з цим відбувається збільшення об'єму елементарної комірки (табл.). Для Ln- Nd, Eu, Ho, Er, Lu зі збільшенням ступеня заміщення  $x$  параметри  $a$  і  $c$  зменшуються, що призводить до зменшення об'єму елементарної комірки (табл.).

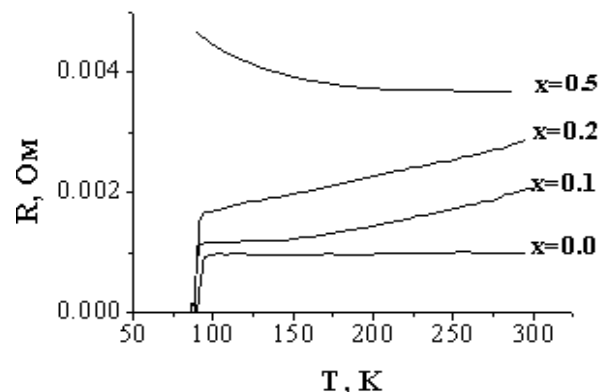


Рис. Температурна залежність електроопору для зразків складу  $\text{Bi}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ , де  $x = 0; 0,1; 0,2; 0,5$

Таблиця

Залежність параметрів елементарної комірки а і с від ступеня заміщення  $x$  для системи складу  $\text{Bi}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$  (Ln- La, Nd, Eu, Ho, Er, Lu) та електрофізичні властивості зразків  $\text{Bi}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ , Ln-La, Nd, Ho, Lu

|                                                                         | $x$  | $a, \text{\AA}$ | $c, \text{\AA}$ | $V, \text{\AA}^3$ | $T_c^{\text{он}}$ | $\Delta T_c$ |
|-------------------------------------------------------------------------|------|-----------------|-----------------|-------------------|-------------------|--------------|
| $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$                         | 0    | 0,3824          | 3,07            | 0,4489            | 94                | 3            |
| $\text{Bi}_{2-x}\text{La}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_2\text{O}_8$ | 0,1  | 0,3829          | 3,07            | 0,45              | 93                | 4            |
|                                                                         | 0,15 | 0,3829          | 3,075           | 0,45              | 92                | 3            |
| $\text{Bi}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_2\text{O}_8$ | 0,1  | 0,3824          | 3,07            | 0,449             | 92                | 3            |
|                                                                         | 0,15 | 0,3823          | 3,064           | 0,4477            | 92                | 3            |
|                                                                         | 0,2  | 0,3823          | 3,048           | 0,4456            | 91                | 4            |
| $\text{Bi}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_2\text{O}_8$ | 0,1  | 0,3829          | 3,07            | 0,4447            |                   |              |
|                                                                         | 0,2  | 0,3824          | 3,066           | 0,4435            |                   |              |
| $\text{Bi}_{2-x}\text{Ho}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_2\text{O}_8$ | 0,1  | 0,3824          | 3,07            | 0,4466            | 92                | 4            |
|                                                                         | 0,2  | 0,3815          | 3,053           | 0,445             | 91                | 4            |
|                                                                         | 0,25 | 0,3813          | 3,053           | 0,4436            | 91                | 5            |
| $\text{Bi}_{2-x}\text{Er}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_2\text{O}_8$ | 0,1  | 0,3827          | 3,07            | 0,4519            |                   |              |
|                                                                         | 0,2  | 0,3824          | 3,066           | 0,4484            |                   |              |
|                                                                         | 0,3  | 0,3823          | 3,063           | 0,4479            |                   |              |
| $\text{Bi}_{2-x}\text{Lu}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_2\text{O}_8$ | 0,1  | 0,3819          | 3,062           | 0,444             | 91                | 4            |
|                                                                         | 0,2  | 0,3817          | 3,055           | 0,4442            | 91                | 4            |
|                                                                         | 0,3  | 0,3812          | 3,054           | 0,4439            | 90                | 4            |

Аналізуючи зміну параметрів кристалічної решітки, а також враховуючи іонні радіуси Ln, Bi, Sr та Ca, можна припустити, що іони Ln можуть знаходитись в позиціях  $\text{Ca}^{2+}$  або  $\text{Sr}^{2+}$ . При цьому  $\text{La}^{3+}$  та  $\text{Nd}^{3+}$  ймовірно входять в позиції  $\text{Sr}^{2+}$ . А інші Ln, які мають менші іонні радіуси, входять в позицію  $\text{Ca}^{2+}$ .

Електрофізичні вимірювання зразків складу  $\text{Bi}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$  (Ln-La, Nd, Ho, Lu) в інтервалі температур 77–300 K показали, що надпровідний перехід при температурі вище 77 K спостерігається лише для гомогенних зразків.

Зразки, які містять домішкові фази  $x$  при температурах вище 77 K у надпровідний стан не переходять. Для зразків  $\text{Bi}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+z}$  (Ln-La, Nd, Ho, Lu) з  $0 \leq x \leq 0,5$  в інтервалі температур 150–300 K спостерігається типово металічна зміна опору, навіть для не гомогенних зразків. Крім того початковий опір зразків збільшується з ростом ступеня заміщення  $x$ . Як приклад, наведено рисунок на якому відображена температурна залежність електроопору для зразків складу

$\text{Bi}_{2-x}\text{Lu}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ , де  $x = 0; 0,1; 0,2$  – гомогенні зразки, а  $x = 0,5$  – не гомогенний.

Аналізуючи дані електрофізичних вимірювань (табл.), можна говорити про існування зв'язку між ступенем заміщення  $x$  та критичною температурою  $T_c$ . Так, температура переходу у надпровідний стан для зразків із заміщенням типу  $\text{Bi}^{3+}/\text{Ln}^{3+}$  знижується, в порівнянні з чистою Bi 2212 фазою. Також спостерігається зменшення критичної температури при збільшенні ступеня заміщення  $x$  для зразків  $\text{Bi}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ , де Ln-La, Nd, Ho, Lu.

1. Антонова Н.В., Воловик М.Н., Неділько С.А. Химическая деградация висмутсодержащей высокотемпературной сверхпроводящей керамики // Укр. хим. журнал. – 1991. – Т. 57, №7. – С. 705–707. 2. Гудилин Е.А., Третьяков Ю.Д. Химические принципы получения металлоксидных сверхпроводников. // Успехи химии. – 2000. – Т.69, № 1. – С. 1–34. 3. Можеев А.П., Першин В.И., Шабатин В.П. Методы синтеза высокотемпературных сверхпроводников // Журнал всеобщего химического общества им. Д.И. Менделеева. – 1989. – Т. 34, №4. – С. 504–508. 4. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексометрическое титрование. – М.: Химия, 1970. – 360 с.

Надійшла до редколегії 10.03.09

УДК 546.41-31-325

І. Затовський, канд. хім. наук, Н. Городилова, асп., М. Слободяник, д-р хім. наук

## МІКРОХВИЛЬОВИЙ СИНТЕЗ КАРБОНАТ-ВМІСНИХ ГІДРОКСИАПАТИТІВ ТИПУ В

Досліджено процеси фазоутворення карбонат вмісних гідроксипатитів з різним співвідношенням P/V в умовах мікрохвильового синтезу. За даних умов показано можливість селективного заміщення карбонатними групами позицій фосфатних аніонів. Одержані сполуки досліджено методами РФА та ІЧ-спектроскопії.

Phase formation of carbonated hydroxyapatite in microwave synthesis conditions was investigated. The possibility of phosphate-anions selective substitution by carbonate group was shown in that conditions. Obtained compounds were investigated with XRD-analysis and IR-spectroscopy.

**Вступ.** За останні роки синтетичний гідроксипатит (НАр) привертає значну увагу у зв'язку з його все ширшим застосуванням у медицині (ортопедична хірургія) [1,2]. В першу чергу це пов'язано з тим, що хімічний склад та будова є ідентичними до мінеральних складових кісток людини. Природний "кістковий" апатит містить у своєму складі значну кількість карбонату – від 3 до 8 %

(СНАр), що частково заміщує фосфатні (тип заміщення В) та гідроксильні групи (тип заміщення А) [3,4].

Синтетичний СНАр типу А –  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{2-2y}(\text{CO}_3)_y$ , де  $0 \leq y \leq 1$ , одержують шляхом нагріву гідроксипатиту у атмосфері  $\text{CO}_2$  на протязі декількох годин при 800–1000 °C [5]. При цьому ступінь та ізоотропність заміщення майже не контролюється. Крім того при високих

© Затовський І., Городилова Н., Слободяник М., 2010

температурах відбувається зворотній процес та деградація матеріалу.

Для відображення хімічного складу СНАртипу В найчастіше використовують формулу  $\text{Ca}_{10-x}\square_x(\text{PO}_4)_6-x \times (\text{CO}_3)_x(\text{OH})_{2-x}\square_x$ , де  $\square$  відповідні вакансії для значень  $0 \leq x \leq 1$ . Його можна одержати за реакціями осадження з розчинів. Хімічний склад кінцевого продукту контролюється за наступними параметрами: рН розчину, температура, хімічна природа та концентрації реагентів [6]. Зазвичай одержаний таким шляхом продукт є аморфним та потребує подальшої термічної обробки. При цьому, як зазначалось вище, значна частина матеріалу змінює хімічний склад, деградує та руйнується. На сьогодні по цій тематиці проведено значну кількість досліджень [1-6], однак оптимальних умов одержання СНАр з контрольованим хімічним складом кінцевого продукту досі не знайдено.

Нами запропоновано мікрохвильовий метод одержання СНАр типу В. Даний метод дозволяє швидко одержати матеріал, що не потребує подальшої теплової обробки. Крім того, в умовах мікрохвильового синтезу нагрівання відбувається рівномірно по всьому об'єму, реалізується ефективно перетворення енергії, значно зменшується тривалість синтезу [7].

**Об'єкти та методи дослідження.** Як вихідні сполуки було використано оксид кальцію ( $\text{CaO}$ , ч.д.а.), ортофосфатну кислоту ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ , ч.д.а.), гідрокарбонат амонію ( $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ , ч.д.а.) та 30% розчин аміаку для досягнення необхідних значень рН. Розраховані наважки оксиду кальцію розчиняли у дистильованій воді при слабкому нагріванні (до  $50^\circ\text{C}$ ) та перемішуванні на магнітній мішалці. Після цього доводили рН до 10 та за наведених умов проводили осадження гідроксиапатиту сумішшю розчинів фосфорної кислоти та гідрокарбонату амонію. Це забезпечувало йонам  $\text{PO}_4^{3-}$  та  $\text{CO}_3^{2-}$  оптимальні умови для одночасної взаємодії з йонами  $\text{Ca}^{2+}$  та  $\text{OH}^-$ . Після цього розчини поміщали у мікрохвильову піч (Samsung MS83HNR, 2.45GHz, 900Вт) та опромінювали на протязі 30 хв по 4 рази. При цьому розчин закипав, упарювався та перетворювався на суспензію і далі у білий сухий порошок. Маркування зразків та умови синтезу наведено у табл. Мольні співвідношення вихідних компонентів взято з розрахунку на одержання карбонат-вмісних гідроксиапатитів типу В наступного складу:  $\text{Ca}_{9.5}(\text{PO}_4)_{5.5}(\text{OH})_{1.5}(\text{CO}_3)_{0.5}$ ,  $\text{Ca}_9(\text{PO}_4)_5(\text{OH})(\text{CO}_3)$ ,  $\text{Ca}_{8.5}(\text{PO}_4)_{4.5}(\text{OH})_{0.5}(\text{CO}_3)_{1.5}$ ,  $\text{Ca}_8(\text{PO}_4)_4(\text{CO}_3)_2$ .

Таблиця

Маркування зразків та умови синтезу (рН ~ 10; потужність – 900 Вт; час обробки – 30 хв·4)

| Маркування зразку | С <sub>вихідні</sub> , моль/л |                                |                                  | Ca/P | C/P  | Параметри елементарних комірок |       |                   |
|-------------------|-------------------------------|--------------------------------|----------------------------------|------|------|--------------------------------|-------|-------------------|
|                   | CaO                           | H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> | NH <sub>4</sub> HCO <sub>3</sub> |      |      | a, Å                           | c, Å  | V, Å <sup>3</sup> |
| MW1               | 0.095                         | 0.055                          | 0.005                            | 1.72 | 0.09 | 9.416                          | 6.870 | 527.51            |
| MW2               | 0.09                          | 0.05                           | 0.01                             | 1.8  | 0.2  | 9.417                          | 6.875 | 527.99            |
| MW3               | 0.085                         | 0.045                          | 0.015                            | 1.88 | 0.33 | 9.420                          | 6.873 | 528.18            |
| MW4               | 0.08                          | 0.04                           | 0.02                             | 2    | 0.5  | 9.419                          | 6.878 | 528.45            |

**Результати та їх обговорення.** Одержані сполуки досліджено методом рентгенофазового аналізу (дифрактометр Shimadzu XRD-600, випромінення  $\text{Cu}(K_\alpha)$ , діапазон зйомки –  $2\theta = 5-90^\circ$ , швидкість руху детектора –  $2^\circ/\text{хв}$ ). За даними порошкової рентгенографії для синтезованих зразків розраховано параметри елементарних комірок та проіндексовано. Встановлено, що фазовий склад усіх зразків відповідає гідрокси-

апатиту кальцію  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  (PDF 00-009-0432) [8]. Сполуки кристалізуються у гексагональній сингонії, пр.гр. P6/mmm.

ІЧ-спектроскопічні дослідження (спектрометр FT-IR PerkinElmer Spectrum BX, у таблетках KBr,  $400-4400\text{ cm}^{-1}$ ) одержаних сполук показали, що для всіх зразків проявляються смуги поглинання, характерні для карбонат-вмісних гідроксиапатитів (рис.1).

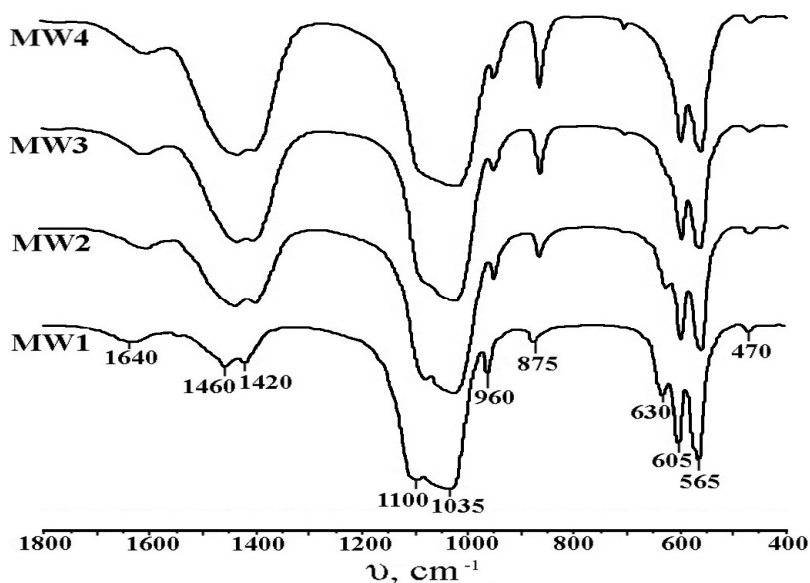


Рис. 1. ІЧ-спектри карбонат-вмісних гідроксиапатитів

Інтерпретацію коливних мод проведено згідно літературних даних [8-10]. Коливаннями групи  $\text{PO}_4^{3-}$  відповідають смуги поглинання при 470, 565, 605  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_4$ ), 960  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_1$ ) та в області 1020–1120  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_3$ ). Деформаційним коливанням гідроксильної групи відповідає смуга поглинання при 630  $\text{cm}^{-1}$ , що має найбільшу інтенсивність для зразку з найменшим вмістом карбонату. Це є закономірним, оскільки, як зазначалось вище, зі збільшенням вмісту карбонату у гідроксиапатиті кальцію типу В збільшується кількість вакансій у позиціях гідроксильних груп, та, відповідно, зменшується їх кількість у сполучі. Широка смуга поглинання в області 1600–1700  $\text{cm}^{-1}$  з максимумом при 1640  $\text{cm}^{-1}$  віднесена до коливань адсорбованих молекул води. Коливання карбонатної групи проявляються у двох областях спектру:

850–890  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_2$ ) та 1400–1650  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_3$ ). Ці області зображено у збільшеному масштабі на рис.2. Згідно з літературними даними віднесення смуг поглинання до коливань карбонатної групи у А та В позиціях проводиться наступним чином: коливанням  $\nu_2$  відповідають смуги поглинання при 878–880  $\text{cm}^{-1}$  (А-тип) та 871–873  $\text{cm}^{-1}$  (В-тип), коливанням  $\nu_3$  – 1450, 1465, 1500, 1540–1545  $\text{cm}^{-1}$  (А-тип) та 1412, 1420, 1460–1465  $\text{cm}^{-1}$  (В-тип) [9,10]. Відповідно до приведених даних карбонат-аніони у серії зразків займають В-позиції у будові гідроксиапатиту, що є очікуваним згідно умов синтезу. Наведені ІЧ-спектри також демонструють збільшення інтенсивностей коливних мод, що відповідають карбонатній групі при переході до кожного наступного зразку.

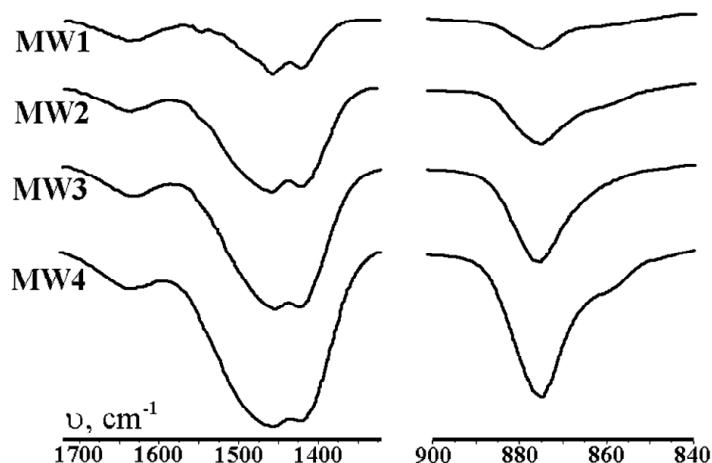


Рис. 2. ІЧ-спектри в області поглинання  $\nu_2$  (850–890  $\text{cm}^{-1}$ ) та  $\nu_3$  (1400–1650  $\text{cm}^{-1}$ ) коливань  $\text{CO}_3^{2-}$ -групи карбонат-вмісних гідроксиапатитів

**Висновки.** Таким чином, проведені дослідження показали, що в умовах мікрохвильового синтезу можна одержати кристалічний карбонат-вмісний гідроксиапатит, що не потребує подальшої термічної обробки з контрольованим вмістом карбонат-аніонів у позиціях фосфат-аніонів.

1. Bonel G. Contribution a l'etude de la carbonation des apatites – Synthèse et étude des propriétés physico-chimiques des apatites carbonatées du type A // Annales de Chimie Fr. – 1972. – Vol. 7. – P. 65–88. 2. Clark D., Sutton W. Microwave processing of materials // Annu Rev. Mater. Sci. – 1996. – Vol. 26. – P. 299–331. 3. Elliot J.C. Structure and chemistry of the apatites and other calcium orthophosphates. – Amsterdam, 1994. 4. LeGeros R. Crystallography studies of the carbonate substitution in the apatite structure // American Solid State Conference – Thesis, New York, 1996. 5. Legros R., Balmain N., Bonel G. Structure and composition of

the mineral phase of periosteal bone // J. Chem. Res. – 1986. – Vol.1. – P. 8–9. 6. Ramesh S., Tan C., Bhadur S., Teng W. Rapid densification of nanocrystalline hydroxyapatite for biomedical application // Ceramics International. – 2007. – Vol. 33. – P. 1363–1367. 7. Rey C., Collins B., Goehl T., Dickson I., Glimcher M. The carbonate environment in bone mineral: a resolution enhanced Fourier transform infrared spectroscopy study // Calcif. Tissue Int. – 1969. – Vol. 45. – P. 157–164. 8. Sopyan I., Mel M., Ramesh S., Khalid K. Porous hydroxyapatite for artificial bone applications // Science and Technology of Advanced Materials. – 2007. – Vol. 8. – P. 116–123. 9. Vignoles M., Bonel G., Halcomb D., Young R. Influence of preparation conditions on the composition of type B carbonated hydroxyapatite and on the localization of the carbonate ions // Calcif. Tissue Int. – 1988. – Vol.43. – P. 33–40. 10. Vignoles M. Contribution a l'étude des apatites carbonatées de type B // Thesis, Toulouse, 1984. 11. Wolff P. Technisch Physische Dienst., Delft, The Netherlands, ICDD Grant-in-Aid.

Надійшла до редколегії 14.04.09

УДК 543.2, 542.61, 611.185.1

М. Щербина, асп., С. Куліченко, канд. хім. наук

## ФАЗИ НА ОСНОВІ ЦЕТИЛПІРИДИНІУ ХЛОРИДУ ДЛЯ ЦІЛЕЙ КОНЦЕНТРУВАННЯ

Розглянуто фазове розшарування у розчинах катіонних поверхнево-активних речовин та можливості використання катіон-активних фаз для цілей концентрування. Досліджено концентраційні залежності температури формування фаз на основі цетилпіридинію хлориду.

Phase separation in solutions of cationic surfactants and possibility of use the cationic phase for preconcentration were considered. The concentration dependences of phase formation temperature of cetylpyridinium chloride were investigated.

**Вступ.** Екстракція органічними розчинниками широко використовується для концентрування мікрокомпонентів [1,4,13]. Одним з недоліком екстракційного концентрування є токсичність органічних розчинників та низькі, у ряді випадків, коефіцієнти абсолютного концентрування. Міцелярна екстракція фазами на основі неіонних поверхнево-

активних речовин (НПАР) є зручною та екобезпечною альтернативою класичній екстракції органічними розчинниками [3,7,8]. Перспективність міцелярно-екстракційного концентрування зумовлена досягненням високих коефіцієнтів абсолютного концентрування, при використанні для аналізу невеликих об'ємів проби, та легкістю сполучення

з різними фізико-хімічними методами аналізу. Проте формування фаз на основі НПАР відбувається, зазвичай, при нагріванні, що обмежує їх застосування для концентрування лабільних та легко гідролізуючих субстратів.

Низькотемпературне міцелярно-екстракційне концентрування мікрокомпонентів фазами на основі катіонних поверхнево-активних речовин (КПАР) дозволяє суттєво розширити асортимент визначуваних речовин. Крім того, можливість регулювання ефективності вилучення субстрату за рахунок його гідрофобно-гідрофільних властивостей та електростатичних взаємодій у системі дозволяє підвищити селективність концентрування мікрокомпонентів.

Формування катіонних міцелярних фаз відбувається при охолодженні розчинів ПАР нижче за температуру Крафта, коли зникає міцелярна складова розчинності і надлишок ПАР формує кристалічний осад [2]. Фази на основі КПАР все частіше починають використовуватися для концентрування мікрокомпонентів. Так, у [6] проведена екстракція дезоксирибонуклеотиду оберненими міцелями катіонних ПАР у розчині ізооктану. Високі ступені вилучення пояснюються електростатичною взаємодією між КПАР та протилежно зарядженим дезоксирибонуклеотидом. Крім того, із збільшенням гідрофобності катіонної поверхнево-активної речовини, ступінь вилучення дезоксирибонуклеотиду також збільшується. При цьому, повне вилучення дезоксирибонуклеотиду досягалося без будь-яких конфірмаційних змін у молекулі.

Фазове розшарування у розчинах катіонних ПАР може відбуватися і у присутності аніонних поверхнево-активних речовин (АПАР) [12,9]. Як АПАР використовували октилполіоксиетилсульфати натрію (загальної формули  $C_8E_nS$ ) та його похідні (загальної формули  $C_8ME_nS$ ), а також додецилполіоксиетилсульфати натрію (загальної формули  $C_{12}E_nS$ ). У якості катіонних ПАР використовували алкілтриметиламіни галогеніди (загальної формули  $C_mH_{2m+1}N(CH_3)_3X$ , де  $X = Cl, Br$ ). Показано, що для систем  $C_8E_nS - C_8H_{17}N(CH_3)_3X$  та  $C_{12}E_nS - C_{12}H_{25}N(CH_3)_3X$  область концентрацій, при якій відбувається розшарування фаз, збільшується із збільшенням значення  $n$ . У той же час, явище розділення фаз не спостерігається при  $n > 3$  та  $n > 7$  у системах  $C_8E_nS - C_8H_{17}N(CH_3)_3X$  та  $C_{12}E_nS - C_{12}H_{25}N(CH_3)_3X$ , відповідно. Введення у молекулу АПАР великої кількості оксигенових груп сприяє утворенню гомогенної суміші АПАР-КПАР, навіть при високих концентраціях іонних ПАР. Область концентрацій, при якій відбувається розшарування фаз, збільшується із збільшенням  $m$  для систем  $C_8E_nS - C_mH_{2m+1}N(CH_3)_3X$ . В аналогічних системах, де використовували похідні октилполіоксиетилсульфату натрію, явище фазового розшарування взагалі не спостерігалось, навіть при високих значеннях  $m$ . Встановлено, що із збільшення молекулярної взаємодії між компонентами поверхнево-активних речовин швидкість розділення фаз зростає.

Розділення фаз у водному розчині додецилтриметиламоній броміду у присутності аніонної ПАР алкілдіфенілокси дисульфату досліджено в [9]. Встановлено, що розшарування фаз відбувається у досить вузькому інтервалі молярних співвідношень КПАР:АПАР від 1,6:1 до 2,4:1. При цьому, найбільш ефективно вилучення мікрокомпонентів спостерігається при співвідношенні 2:1. Явище фазового розшарування було використано для вилучення бензолу із стічних вод; ступінь вилучення бензолу у міцелярну фазу становив 72%.

Фазове розшарування у розчинах катіонних поверхнево-активних речовин також може відбуватись у присутності електролітів. У роботі [10] показано, що при

додаванні до катіонної ПАР Aliquat-336 сульфату натрію розшарування фаз відбувається при температурі 25°C. Система Aliquat-336 –  $Na_2SO_4$  використана для попереднього концентрування мікроцистинів. Концентрування проводили без будь-якої додаткової поробопідготовки, а сама процедура зайняла всього 10–15 хвилин. У [11] запропоновано метод попереднього концентрування гепатотоксину з подальшим хроматографічним визначенням. Для концентрування була використана аналогічна система Aliquat-336 –  $Na_2SO_4$ ; межа визначення гепатотоксину становила 330 пг/мл.

Фазове розшарування у розчинах двох КПАР цетилтриметиламоній броміду та гексадецилпіридиній броміду у присутності поліфторатів  $PF_6^-$  та  $BF_4^-$  досліджено у [5]. Отримані фазові діаграми склались з двох областей: рідкої гомогенної та твердо-рідкої області. Для дослідження параметрів вилучення були розглянуті сполуки гідрофільної та гідрофобної природи, а також їх заряджені та незаряджені форми. Як модельні субстрати використовували аміни, амінокислоти та органічні хроматофори. Найбільші ступені вилучення ( $\approx 90\%$ ) спостерігали для сполук аніонної форми, 50% – для катіонних та 20% – для нейтральних форм субстратів.

У практиці аналізу одним з найбільш вживаних КПАР є цетилпіридиній хлорид (ЦПХ). Тому, метою роботи було дослідити закономірності фазового розшарування в індивідуальних розчинах ЦПХ та у присутності електроліту, який є ефективною добавкою, стимулюючою фазове розшарування. А також, дослідити вплив рН на температуру фазоутворення.

**Реагенти та апаратура.** У роботі використовували катіонну ПАР цетилпіридиній хлорид ("Merck", вміст основної речовини  $> 99\%$ ). Як електроліт використовували хлорид натрію кваліфікації "х.ч.". Кислотність розчинів контролювали за допомогою рН-метру "pH-340" із скляним електродом ЭСЛ-43-07.

**Методика експерименту.** Водні розчини ЦПХ, що містили усі необхідні компоненти, поміщали у калібровані мірні циліндри об'ємом 10 мл, закріплювали у штативі і занурювали у водну баню. Температуру контролювали за допомогою термометрів, занурених у циліндри та безпосередньо у водну баню. Охолодження (нагрівання) розчинів проводили зі швидкістю  $\sim 1^\circ C / \text{хв}$ . Температуру фазоутворення реєстрували при появі осаду або при повному розчинненні осаду при нагріванні.

**Результати та їх обговорення.** У роботі досліджено залежність температури фазоутворення у водних розчинах цетилпіридиній хлориду від його концентрації. Встановлено, що при збільшенні концентрації ПАР температура формування кристалічної фази збільшується. Об'єм отриманих у такій системі осадів досить важко зафіксувати, оскільки він з часом змінюється за рахунок ущільнення. Крім того, такі осади за кімнатної температури швидко розчиняються. Разом з тим, низькі температури фазоутворення є зручними для концентрування лабільних субстратів.

Додавання невеликих концентрацій електроліту до розчинів ЦПХ призводить до різкого збільшення температури фазового розшарування з 6 до 23 °C. Однак при подальшому збільшенні вмісту електроліту температура фазоутворення збільшується не так різко (рис.).

У роботі також досліджено вплив кислотності на температуру фазоутворення у розчинах ЦПХ та ЦПХ- $NaCl$ . Встановлено, що температура формування фази із збільшенням рН дещо зменшується. Крім того, у кислих розчинах (рН=1) температура фазоутворення залежить від природи кислоти, якою встановлювали рН. У присутності сірчаної кислоти температура фазоутворення не

змінюється, а соляна та нітратна кислоти збільшують температуру фазового розшарування. Навпаки, у системі ЦПХ-NaCl температура фазоутворення збільшується із збільшенням рН. У присутності сильних мінеральних кислот (рН=1) температура фазового розшарування зменшується. Отже, температуру формування фази можна ефективно регулювати, змінюючи концентрацію ЦПХ, електроліту та рН. Проте зростання конче-

нтрації КПАР призводить до збільшення об'єму фази, а значить до зменшення коефіцієнту концентрування. З іншого боку, фазове розшарування у розчинах ЦПХ у присутності електроліту відбувається при температурах близьких до кімнатних, що є зручним і не потребує додаткового охолодження системи. Крім того, утворюваний у системі ЦПХ – NaCl кристалічний осад стійкий при кімнатній температурі.

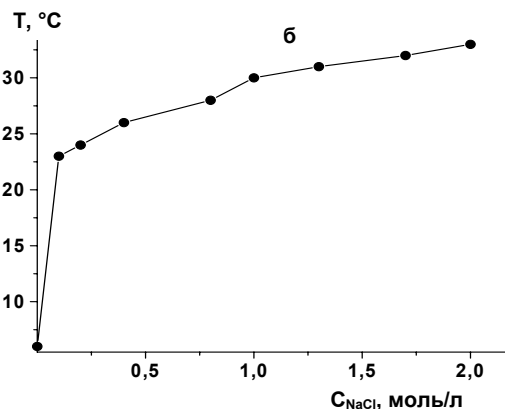
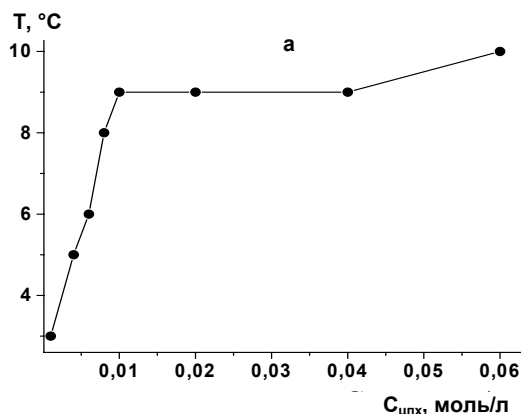


Рис. Вплив концентрації цетилпіридиній хлориду (а) та хлориду натрію (б) на температуру фазоутворення у системі.  $C_{\text{ЦПХ}}=6 \cdot 10^{-3}$  моль/л (б),  $V_0=10$  мл

**Висновок.** Встановлено можливість регулювання температури фазоутворення у розчинах цетилпіридиній хлориду змінюючи концентраційні умови у системі: із збільшенням концентрації ЦПХ температура фазового розшарування збільшується. У порівнянні з індивідуальними розчинами цетилпіридиній хлориду, добавки електроліту додатково збільшують температуру фазоутворення. Показано вплив природи кислоти на температуру фазоутворення у кислих розчинах. Встановлені параметри фазоутворення та способи їх регулювання показують перспективність використання фаз на основі катіонних ПАР для концентрування лабільних негативно заряджених органічних субстратів.

1. Дегтев М.И., Нечаева Е.М. Экстракция ртути(II) из хлоридных растворов в хлороформ в присутствии антипирина и диантипирилметана // Современные наукоемкие технологии. – 2006. – №7. – С. 26–30. 2. Саввин С.Б., Чернова Р.К., Штыков С. Н. Поверхностно-активные вещества. – М., 1991. 3. Штыков С.Н. Химический анализ в нанореакторах: основные понятия и применение // Журн. аналит. химии. – 2002. – Т. 57, №10. – С. 1018–1028. 4. Chakravorty V., Mohanty I. Liquid-liquid extraction of uranium(VI) with the binary mixture of benzoic acid and cinnamic acid // Indian journal of chemical technology. – 1996. – Vol. 3, №5. – P. 282–284. 5. Evangelos K. P. Cationic surfactant-based polyfluorate salts: Phase

separation and analytical applications in the extraction and preconcentration of ionic species prior to liquid chromatography // J. Chromat. A. – 2005. – Vol. 1066. – P. 19–25. 6. Goto M., Momota A., Ono T. DNA extraction by cationic reverse micelles // J. Chem. Eng. Jpn. – 2004. – Vol. 37, №5. – P. 662–668. 7. Hinze W.L., Quina F.H. Surfactant-mediated cloud point extractions: an environmentally benign alternative separation approach // Ind. Eng. Chem. Res. – 1999. – Vol. 38, №11. – P. 4150–4168. 8. 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. 9. Kuranupap O., Scamehorn Jf., Weschayanwivat P. Benzene removal from waste water using aqueous surfactant two-phase extraction with cationic and anionic surfactant mixtures // Chemosphere. – 2008. – Vol. 72, №7. – P. 1043–1048. 10. Lam M.H., Lam P.K., Man B.K., et al. Cloud-point extraction and preconcentration of cyanobacterial toxins (microcystins) from natural waters using a cationic surfactant // Environ. Sci. Technol. – 2002. – Vol. 36, №18. – P. 3985–3990. 11. Lam M.H., Lam P.K., Man B.K., et al. Development of a Cationic Surfactant-Mediated Cloud Point Extraction Technique for the Determination of a Cyanobacterial Hepatotoxin, Nodularin, in Natural Waters // J. Chromat. A. – 2002. – Vol. 959. – P. 103–111. 12. Li Xue-Gang, Liu Fa-Min. Phase separation of the aqueous solution and the surface activity of oxyethylenated cationic-anionic surfactants // Colloids and Surfaces A. – 1995. – Vol. 96, №10. – P.113–119. 13. Sakai T., Tsurubou S. Liquid-liquid extraction of cinchona alkaloids by using some metal complexes of optically pure using acids // Analytical chemical acta. – 1991. – Vol. 248, №2. – P. 501–506.

Надійшла до редколегії 6.11.09

УДК: 54-386+546.562+547.772

Ю. Давиденко, асп., В. Павленко, канд. хім. наук, І. Фрицький, д-р хім. наук, І. Іскендеров, канд. хім. наук

## СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ МОНОЯДЕРНОГО КОМПЛЕКСУ МІДІ(II) З 3,5-ДИМЕТИЛ-1Н-ПІРАЗОЛОМ

Синтезовано моноядерний комплекс міді(II) з продуктом приєднання ціанат йону до 3,5-диметил-1Н-піразолу, досліджено його спектральні властивості. За допомогою РСтА встановлено, що сполука має молекулярну будову. У комплексі два аніони ліганду 3,5-диметилпіразолкарбамінату, що утворився в процесі синтезу, хелатуються до Cu(II) двома атомами азоту, утворюючи плоскоквадратну структуру з транс-розташуванням лігандів.

The product of addition the cyanate ion to the 3,5-dimethyl-1H-pyrazole, the mononuclear complex of copper (II) has been synthesized and characterized by a variety of spectral methods. X-ray single crystal analysis revealed that the compound has molecular structure. In this complex two anions of 3,5-dimethylpyrazolcarbaminate which was formed in the course of the synthesis, are coordinated to the Cu(II) in a bidentate mode via two nitrogen atoms generating square-planar coordination environment with trans-disposition of the ligands.

**Вступ.** Піразолвмісні сполуки представляють собою великий клас лігандів, які широко використовуються в різних областях координаційної, біонеорганічної, супрамолекулярної хімії та в молекулярній електроніці, оскільки ме-

талокомплекси на їх основі проявляють специфічні магнітні властивості, використовуються для отримання супрамолекулярних ансамблей, а також є об'єктами для створення моделей активних центрів деяких ферментів [5,6].

Прямий метод синтезу координаційних сполук набуває все більшого поширення у лабораторній практиці, оскільки дозволяє у багатьох випадках одержати сполуки в одну стадію синтезу виходячи безпосередньо з металу або його оксиду. При цьому вдається отримувати не лише вже відомі, але й нові комплекси, що мають цікаві властивості і будову [3]. Перебіг реакцій комплексоутворення відбувається в м'яких умовах і з хорошими виходами металокомплексів, а використання недорогих солей амонію надає цьому методу більш обширного використання.

Враховуючи той факт, що мідь відіграє важливу роль у функціонуванні багатьох ензимів, які каталізують різноманітні окисно-відновні реакції та схильна до утворення багатоядерних сполук з піразолами, синтез яких традиційними методами є складним процесом, нашою метою було дослідити сполуки, що утворюються при взаємодії порошку металічної міді з неводними розчинами солей амонію в присутності 3,5-диметил-1*H*-піразолу.

**Об'єкти й методи дослідження.** Синтез моноядерного комплексу міді(II) складу  $\text{Cu}(\text{DMPZCA})_2$ , де  $\text{DMPZCA}$  – 3,5-диметилпіразолкарбамінат, проводили в плоскодонному реакторі на 100 мл, в який вносили наважку металічної міді (0,64 г; 0,01 моль), ціанат натрію (0,65 г; 0,01 моль) та хлорид амонію (0,535 г; 0,01 моль), додавали наважку 3,5-диметил-1*H*-піразолу (0,96 г; 0,01 моль). Реакційну суміш заливали ацетонітрилом (20 мл) та перемішували на магнітній мішалці при вільному доступі кисню повітря до повного розчинення міді. Отриманий після фільтрування зелений розчин залишали на повітрі. Через 3 доби в розчині утворювалися фіолетові кристали придатні до РСТА. Вихід 65 %.

Мас-спектрометрія. Мас-спектри (MALDI) та (LDI) отримували на мас-спектрометрі Autoflex II (Bruker Daltonics Inc., Німеччина) для позитивних та негативних йонів в масовому діапазоні 0–1000 Да. Зразок розчиняли в диметилформаміді, концентрація розчину 0,1–1 мг/мл. Як матриця (у випадку MALDI) використовувалася 1*M* розчин 2,5-дигідроксобензойної кислоти (DHB) в ацетоні.

ІЧ-спектроскопія. Спектри отримано на спектрометрі UR-20 (400–4000  $\text{cm}^{-1}$ ) в таблетках KBr. Частоти поглинання в ІЧ-спектрах ідентифікувалися на основі загальновідомих довідників [2], а також порівнянням одержаних спектрів зі спектрами еталонних зразків або споріднених сполук.

Комплексонометричне титрування. Синтезована сполука аналізувалася на вміст міді комплексонометричним титруванням з трилоном Б [3]. Отримані результати аналізу є середніми з 2–3 визначень, збіжність одержаних результатів з розрахованими задовільна.

Електронна спектроскопія. Електронні спектри поглинання (ЕСП) ацетонітрильних розчинів та спектри дифузного відбиття (СДВ) для зразка в кристалічному стані записувалися на приладі *Specord M40* (Carl Zeiss Jena) в діапазоні 200–800 нм при температурі 293 К.

Рентгеноструктурний аналіз. Рентгеноструктурний аналіз координаційних сполук проводили на автоматичному дифрактометрі *Bruker AXS CCD Smart 1000* ( $\psi$ -сканування) на  $\text{MoK}_\alpha$ -випромінюванні при кімнатній температурі. Структури були розшифровані прямими методами з використанням програми SHELXS-97 [7] і уточнені в повноматричному варіанті в анізотропному режимі для

неводних атомів за допомогою програми SHELXL-97 [8]. Атоми водню було локалізовано об'єктивно з диференціальних Фур'є-синтезів, їх позиційні та ізотропні термальні параметри включалися в подальші стадії уточнення.

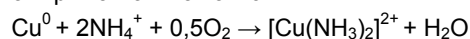
**Результати та їх обговорення.** Попередні висновки щодо складу й будови отриманого комплексу  $\text{Cu}(\text{II})$  було зроблено на основі елементного аналізу, мас-спектрометрії (MALDI) та (LDI), ІЧ- та електронної спектроскопії. В ІЧ-спектрі отриманого комплексу спостерігались чіткі смуги валентних коливань  $\nu(\text{NH})$  в області 3320–390  $\text{cm}^{-1}$ , притаманні вторинним амідогрупам, а в області 1690  $\text{cm}^{-1}$  присутня інтенсивна смуга поглинання, яка може бути віднесена до валентних коливань карбонільної групи. В області потрійних зв'язків 2100–2250  $\text{cm}^{-1}$  валентні коливання  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$  від групи NCO не спостерігались, проте досить інтенсивний та гострий пік в області 1340  $\text{cm}^{-1}$  свідчив про наявність коливань  $\nu(\text{C}-\text{N})$ .

Отримані мас-спектри MALDI і лазерної десорбції показали в області позитивних йонів присутність інтенсивної лінії, що відповідає фрагменту досліджуваного комплексу  $[\text{Cu}(\text{DMPZCA} - \text{H}) + \text{Na}^+]^+$  з масою 224 Да.

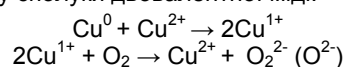
Електронні спектри поглинання ацетонітрильного розчину та електронні спектри дифузного відбиття для кристалічного зразка отриманого комплексу показали присутність смуги поглинання в області 15000–16000  $\text{cm}^{-1}$ , що свідчить про тетрагональне оточення йонів міді(II). Порівнюючи положення смуг поглинання та співвідношення інтенсивностей можна зробити висновок про подібність будови координаційної сфери комплексу у кристалічному стані та в ацетонітрильному розчині.

Методом РСТА було встановлено молекулярну будову комплексу  $\text{Cu}(\text{DMPZCA})_2$ , який утворюється внаслідок багастадійного процесу.

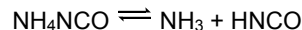
Очевидно, на першому етапі синтезу, взаємодія перебігає за схемами запропонованими у [4] за участі кисню повітря та йонів амонію.



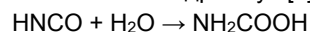
Даний процес зумовлює появу в розчині такої кількості йонів  $\text{Cu}^{2+}$ , яка частково забезпечує одержання кінцевих координаційних сполук, а також процес розчинення нульвалентної міді, через утворення проміжних сполук  $\text{Cu}^{1+}$ . (Про що свідчить прискорення процесу розчинення металічної міді при внесенні до вихідного розчину декількох кристалів солі  $\text{Cu}^{2+}$ ). Одержані сполуки одновалентної міді, окиснюючись киснем повітря, переходять у сполуки двовалентної міді:



Паралельно, за рахунок обмінних реакцій, формується і ціанат амонію, який за даними [10] в ацетонітрильних розчинах піддається аномальній дисоціації:



а утворена ціанатна кислота гідролізує [1],



і продукти гідролізу вступають в реакцію з 3,5-диметил-1*H*-піразолом, утворюючи 3,5-диметилкарбамінову кислоту. Остання з йонами  $\text{Cu}^{2+}$  і формує кінцевий продукт (схема 1).

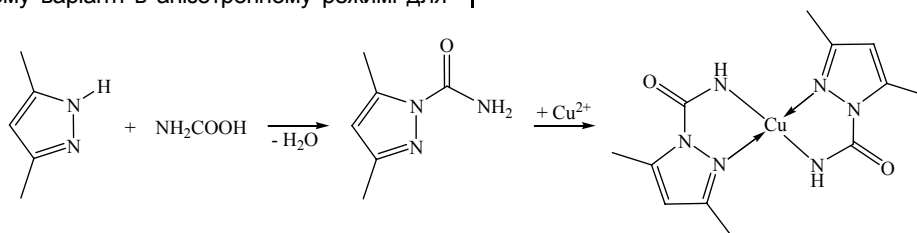


Схема 1. Синтез комплексу  $\text{Cu}(\text{DMPZCA})_2$

Утворений моноядерний комплекс (рис.), будова якого аналогічна [9], складається з майже планарних молекул. Аніон ліганду 3,5-диметилпіразолкарбамінат, що утворився в процесі синтезу (схема 1) хелатується до Cu(II) двома атомами азоту: піразолатним та карбамінатним. Чотири атоми азоту від двох аніонів ліганду координуються навколо атома міді утворюючи плосков-вадратну структуру CuN<sub>4</sub>. При цьому вони розташовані у транс-положенні один по відношенню до іншого. Атоми кисню O(1) і O(2) карбамінової групи не беруть участі у зв'язуванні атомів Cu(II). Відстані Cu – N (карбамінат) дорівнюють 1,923(9) та 1,931(10) Å і є значно коротшими відстаней Cu – N (піразол) (1,998(7) та 2,002(5) Å). Хелатні кути зменшені до 81,31(9)°.

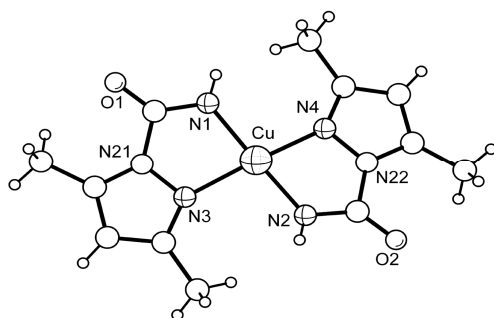


Рис. Молекулярна будова комплексу Cu(DMPZCA)<sub>2</sub>

Кристалографічні дані та геометричні параметри структури подано в таблиці.

**Висновки.** Методом прямого синтезу одержано моноядерний комплекс міді з продуктом приєднання ціанат-іону до 3,5-диметил-1H-піразолу, запропоновано схему утворення комплексу. За допомогою мас-спектрометрії (MALDI) та (LDI) у диметилформамідному розчині зафіксовано наявність фрагменту отриманого комплексу. На підставі ІЧ-, електронної спектроскопії та за даними комплексонометричного титрування було зроблено висновки про склад одержаної сполуки, методом РСТА встановлено її молекулярну будову.

УДК 546.15:543.3.21

А. Трохименко, асп., О. Запорожець, д-р хім. наук, О. Голуб, д-р хім. наук

## СОРБЦІЙНЕ ВИЛУЧЕННЯ ПІНОПОЛІУРЕТАНАМИ ЙОДУ З ВИСОКОМІНЕРАЛІЗОВАНИХ ГЕОТЕРМАЛЬНИХ ВОД КРИМСЬКОГО ПІВОСТРОВА

Описано сорбційне вилучення йоду пінополіуретанами на основі етерів, естерів та їх кополімерів з високомінералізованих геотермальних вод Кримського півострова.

The sorbtiv exception of iodine is described of polyurethan foams on the basis of ethers, esters and them copolymers from high mineral geothermal waters of the Crimean peninsula.

**Вступ.** Головним джерелом промислового добування йоду є природні мінеральні води, супутні нафтовим і газовим родовищам [2]. Вміст йоду, зокрема, у підземних геотермальних водах Кримського півострова складає 10–120 мг/л, причому у формі йодиду >90–95% [1]. Методи добування йоду залежно від форми, у якій його вилучають з вод, поділяють на дві групи – методи вилучення йодид-іону і методи вилучення елементного йоду. До першої групи методів належать методи добування йоду без зміни його ступеню окиснення, тобто методи вилучення йодиду, наприклад, у формі малорозчинних йодидів купруму, аргентуму і меркурію [4]. З маломінералізованих вод йодид виділяють також за допомогою іонооб-

Таблиця  
Кристалографічні дані довжини зв'язків та валентні кути для Cu(DMPZCA)<sub>2</sub>

| Кристалографічні дані                     |                            |
|-------------------------------------------|----------------------------|
| Молекулярна маса                          | 405.78                     |
| Кристалічна решітка                       | Триклінна                  |
| Просторова група                          | група P 2 <sub>1</sub> /c. |
| a, Å                                      | 8,3508(9)                  |
| b, Å                                      | 8,6604(8)                  |
| c, Å                                      | 10,6739(13)                |
| α, °                                      | 68.43(1)                   |
| β, °                                      | 69.26(1)                   |
| γ, °                                      | 77.49(1)                   |
| Z                                         | 2                          |
| Довжини зв'язків (Å) та валентні кути (°) |                            |
| Cu—N2                                     | 1.923(9)                   |
| Cu—N1                                     | 1.931(10)                  |
| Cu—N4                                     | 1.998(7)                   |
| Cu—N3                                     | 2.002(5)                   |
| N2—Cu—N1                                  | 165.12(8)                  |
| N2—Cu—N4                                  | 81.31(9)                   |
| N1—Cu—N4                                  | 102.06(8)                  |
| N2—Cu—N3                                  | 100.29(9)                  |
| N1—Cu—N3                                  | 81.93(9)                   |
| N4—Cu—N3                                  | 158.57(8)                  |

1. Голуб А.М., Келер Х., Скопенко В.В. Химия псевдогалогенидов. – Киев: Вища школа, 1981. – 360 с. 2. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. – Москва: Мир, 1991. 3. Пришл П. Комплексоны в химическом анализе. – М.: Иностранная литература, 1960. – 580 с. 4. Скопенко В.В., Козкоз В.Н., Гарновський Д.А. Прямой синтез координационных соединений. – Киев: Вентури, 1997. – 175с. 5. Kramer R. Bioinorganic models for the catalytic cooperation of metal ions and functional groups in nucleases and peptidase // Coord. Chem.Rev. – 1999. – Vol.182, №2. – P. 243-261. 6. Meyer F., Ruschewitz U., Schober P. et al. A novel one-dimensional nickel(II) alternating chain from discrete pyrazolate-based dinuclear complexes // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1998, – P. 1181-1186. 7. Sheldrick G.M. SHELXS-97, Program for Crystal Structure Solution. – Göttingen, Germany, 1997. 8. Sheldrick G.M. SHELXS-97, Program for Crystal Structure Refinement. – Göttingen, Germany, 1997. 9. Valach F., Kohout J., Dunaj-Jurco M., et al. Formation of a New Ligand by Addition of 3,5-Dimethylpyrazole to the Cyanate Group in a Copper(II) Complex: Crystal and Molecular Structure of a Bis(1-carbamoyl-3,5-dimethylpyrazolato)copper(II) and the Physical Properties of Two Isomeric Forms // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1979, – P. 1867-1871. 10. Williams H.E. Cyanogen Compounds. 2nd Ed. London, 1948.

Надійшла до редколегії 20.04.09

мінних смол [5]. Друга група методів включає обов'язкову стадію окиснення йодид-іону до молекулярного йоду, зокрема газуватим хлором після підкиснення води. Вилучення молекулярного йоду здійснюють методами адсорбції активованим вугіллям та методом газової екстракції струменем повітря з наступним поглинанням розчином сульфату натрію у абсорберах.

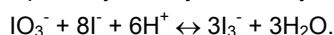
Недоліком використання активованого вугілля, серед інших, є швидке зниження його адсорбційної ємності при регенерації, а також великі втрати вугілля на стадіях адсорбції, відмивання і виділення йоду через крихіткість вугілля [4]. Альтернативою активованому вугіллю можуть бути пінополіуретани (ППУ). Автором [9] показано, що

© Трохименко А., Запорожець О., Голуб О., 2010

існує дві групи речовин, які ефективно вилучаються ППУ: речовини, які у водних розчинах існують у формі вільних молекул (йод, ароматичні сполуки, дитизонати металів) та однозарядні аніони зі здатністю до поляризації. ППУ на основі етерів ефективно вилучають речовини, що добре екстрагуються діетиловим етером, зокрема, і молекулярний йод [10]. Проте, практичного застосування вилучення йоду ППУ не знайшло. Не описано також і кількісних характеристик згаданого сорбційного процесу.

**Мета роботи** – розробити методику сорбційного вилучення з високомінералізованих вод йоду пінополіуретанами на основі етерів, естерів та їх кополімерів.

**Об'єкти та методи дослідження.** Об'єктом дослідження були геотермальні води зі свердловин Кримського півострова з загальною мінералізацією 30–40 г/дм<sup>3</sup> та вмістом йодиду 10–30 мг/л. Як сорбент використано ППУ на основі етерів (ППУ-1), кополімерів етерів та естерів (ППУ-2) і естерів (ППУ-3). Підготовку сорбентів до роботи здійснювали відповідно до [7]. Стандартний 7,9·10<sup>-4</sup> моль/л (100 мкг/мл) розчин йодату, а також вихідні 1,0 моль/л розчин калію хлориду і 0,2 моль/л розчин калію йодиду, бромиду, сульфату і гідрогенкарбонату готували розчиненням відповідних наважок KIO<sub>3</sub>, KCl, KI, KBr, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> і KHCO<sub>3</sub> у дистильованій воді. Робочі розчини одержували розбавленням вихідних. Водні розчини крохмалю (0,1%-вий), сірчаної кислоти (0,5 моль/л) та калію йодиду (0,03 моль/л) готували за загальноприйнятими методиками [6]. Всі реагенти були марок х.ч. або ч.д.а. Внаслідок того, що в розбавлених нейтральних розчинах йод частково гідролізує [4] модельні водні розчини молекулярного йоду (у формі трийодиду) готували додаванням до кислого розчину йодату надлишку йодиду:

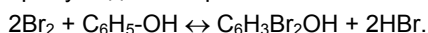


При видобуванні йоду з природних вод для окиснення йодиду до молекулярного йоду використовують відносно дешевий газуватий хлор.

Втім в лабораторних умовах застосування Cl<sub>2</sub> є незручним. З огляду на це для перетворення йодиду у молекулярний йод проби природних вод послідовно обробляли спочатку надміром бромом для окиснення до IO<sub>3</sub><sup>-</sup>:



Надмір бромовидаляли фенолом:



До отриманого розчину йодату додавали надлишок йодиду як відновник.

**Методика експерименту.** Відомо [11], що сорбційні процеси за участю ППУ вивчають у статичному, динамічному та плюмжерному, тобто періодичним натискуванням на шматочок сорбенту, режимах. Відзначимо, що у разі динамічного режиму не завжди досягається сорбційна рівновага, а застосування статичного режиму з інтенсивним перемішуванням розчинів у відкритих стаканчиках, наприклад, магнітною мішалкою, сприяє суттєвому підвищенню леткості йоду. З огляду на це, в даній роботі вивчення перебігу сорбції йоду здійснено наступним чином. В мірні колби ємністю 25 мл додавали розчин йодату, 1,0 мл 0,5 моль/л розчину сірчаної кислоти і, за необхідності, розчини солей аніонів. Далі додавали ППУ, 0,5 мл 0,03 моль/л розчину йодиду і воду до мітки. Колби негайно закривали і перемішували впродовж необхідного часу, перевертаючи їх згори вниз і знову вгору з періодичністю 3 сек за допомогою електромеханічного пристрою. Далі у кожному колбу вводили по 1,0 мл 1%-вого розчину крохмалю і вимірювали оптичну густину розчинів над сорбентом при 590 нм з товщиною поглинаючого шару 10 мм. Концентрацію йоду

в розчинах, що контактували з сорбентом, визначали через певні проміжки часу.

Світлопоглинання розчинів вимірювали спектрофотометром СФ-26, рН розчинів контролювали скляним електродом за допомогою іоніміру ЭВ-74.

**Результати та їх обговорення.** З огляду на те, що у нейтральному і слабкокислому розчинах молекулярний йод піддається диспропорціонуванню за рівнянням



нами вивчено вплив рН на ступінь його вилучення. За йод-крохмальною реакцією встановлено, що при поступовому підвищенні рН розчинів від 2 до 7 ступінь гідролізу йоду зростає і за рН 7 становить 40 %. Ступінь сорбції йоду за цих умов не перевищує 40 %. При рН 2,5 йод на ППУ сорбується практично кількісно, сорбційна рівновага в досліджуваних умовах за кімнатної температури досягається за 4, 8 та 10 хв у разі ППУ-1, ППУ-2 та ППУ-3, що корелює з відповідним зменшенням гідрофобності сорбентів. Зниження рН для сорбції йоду є нераціональним, оскільки призводить лише до додаткових витрат реактивів та збільшення мінералізації зразків вод. Максимальне вилучення йоду спостерігали при співвідношенні мас фаз ≤2500 (ППУ-1) і ≤1300 (ППУ-2 та ППУ-3). Коефіцієнти концентрування при цьому відповідно досягають значень 2,5·10<sup>3</sup> і 1,3·10<sup>3</sup>. Підвищення температури водних розчинів вище кімнатної призводить до втрат через збільшення леткості йоду, а зниження її до 5 °С не справляє суттєвого впливу на ступінь вилучення йоду.

Ізотери сорбції йоду наведено на рис. Видно, що спорідненість до йоду збільшується у ряду ППУ-3 > ППУ-2 > ППУ-1 (максимальна ємність a<sub>max</sub>, моль I<sub>2</sub>/г: 1,09·10<sup>-5</sup>; 1,8·10<sup>-5</sup>; ~10,2·10<sup>-5</sup> відповідно). Збільшення спорідненості до йоду сорбенту ППУ на основі поліетерів порівняно із ППУ на основі поліестерів через кополімер обумовлено вірогідно зростанням донорної здатності активних груп поверхні. Відомо [4], що етери мають формально незв'язану пару електронів і є σ-донорами. Молекули галогенів є акцепторами електронів і утворюють з такими сполуками комплекси з переносом заряду.

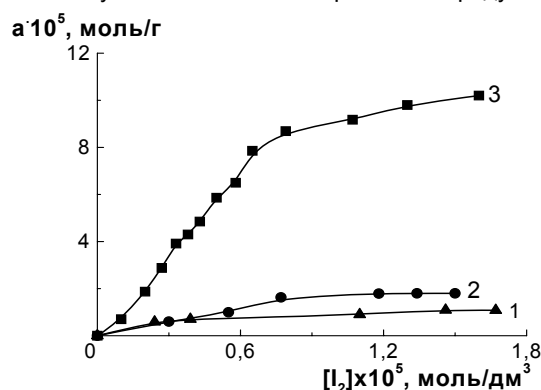


Рис. Ізотери сорбції йоду на пінополіуретанах різних типів: 1 – ППУ-1; 2 – ППУ-2; 3 – ППУ-3

Беручи до уваги, що геотермальні води є високомінералізованими і містять у своєму складі до, г/л (моль/л): хлоридів – 20 (0,56), бромідів – 0,1 (1,25·10<sup>-3</sup>), гідрогенкарбонатів – 0,4 (6,55·10<sup>-3</sup>), сульфатів – 0,6 (6,25·10<sup>-3</sup>) [2], нами досліджено вплив концентрації цих аніонів на сорбцію йоду з модельних розчинів. Встановлено, що вказані кількості калієвих солей згаданих аніонів практично не впливають на ступінь вилучення йоду. Проте, у разі максимальних кількостей хлориду дещо (на 2–3 хв) збільшується час встановлення сорбційної рівноваги,

ймовірно, внаслідок можливості утворення комплексних аніонів, наприклад, складу  $\text{Cl}^-\text{I}_2^-$  [4].

**Методика сорбції йоду на ППУ з природних геотермальних вод.** В стаканчик на 50 мл вносили пробу природної геотермальної води об'ємом 20 мл, що містить 20–100 мг/л загального йоду. З метою переведення усіх форм йоду у йодат до проби додавали 1,0 мл 0,5 моль/л сірчаної кислоти і кілька краплин бромної води до забарвлення проби в коричнево-червоний колір, і залишали на 10 хв в темному місці. Далі вміст стаканчиків нагрівали на водяній бані до забарвлення проб в світло-солом'яний колір і для видалення залишку броду додавали кілька краплин 10%-вого водного розчину фенолу до знебарвлення розчинів. Далі розчини кількісно переносили в колби на 25 мл, додавали нава-

жку ППУ, яку розраховували, виходячи з максимальної ємності сорбентів, відновник (у разі моделювання процесу сорбції, наприклад, 1,0 мл 0,3 моль/л розчину йодиду) і дистильовану воду до мітки. Спостерігали забарвлення розчинів у коричневий колір. Для запобігання леткості молекулярного йоду, що виділювався, колби негайно закривали і перемішували впродовж 10 хв., як описано вище. При цьому відбувалося швидке знебарвлення розчину та відповідне забарвлення сорбенту в коричневий колір. В розчинах над сорбентом визначали залишкову концентрацію йоду спектрофотометричним йод-крохмальним методом. Встановлено, що у кожному разі ступінь вилучення йоду з досліджених типів геотермальних вод (таблиця) був однаковим в межах похибки експерименту і становив ~98%.

Таблиця

Умови сорбції на ППУ йоду з геотермальних вод Кримського півострова (об'єм проб 20 мл, pH=2,0; 20 °C)

| Свердловина             | Вміст йодиду, мг/л (моль/л)       | Вміст молекулярного йоду у пробі після перебігу ампліфікаційної реакції, моль/л | Необхідна наважка ППУ-1; ППУ-2; ППУ-3, г |
|-------------------------|-----------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------|
| Медведівка № 4          | 24,5±1,2 ( $1.93 \cdot 10^{-4}$ ) | $5,79 \cdot 10^{-4}$                                                            | 0,114; 0,644; 1,064                      |
| Медведівка № 2          | 19,2±0,9 ( $1.51 \cdot 10^{-4}$ ) | $4,53 \cdot 10^{-4}$                                                            | 0,089; 0,506; 0,835                      |
| Північно-Сивашська № 36 | 16,9±0,8 ( $1.33 \cdot 10^{-4}$ ) | $3,99 \cdot 10^{-4}$                                                            | 0,078; 0,444; 0,734                      |

Отже, на відміну від іонообмінних сорбентів [8] кооперативного впливу складу високомінералізованих вод на ступінь сорбції йоду не спостерігається. Найефективнішим сорбентом за ємністю та часом встановлення сорбційної рівноваги виявився ППУ-1.

З табл. видно (третій стовпчик), що методика сорбції йоду на ППУ з природних геотермальних вод з використанням запропонованої схеми переведення йодиду у молекулярний йод може бути складовою сорбційно-спектроскопічної методики визначення йоду у високомінералізованих водах. Застосування ампліфікаційної реакції у поєднанні з високим коефіцієнтом концентрування сприятиме підвищенню чутливості методики.

Таким чином, з огляду на одержані дані та дані літератури [3] технологічна схема видобутку йоду-сирцю з високомінералізованих геотермальних вод методом адсорбції на пінополіуретанах мусить складатися з наступних стадій:

- ♦ підкислення води до pH ~2-2,5;
- ♦ окиснення йодиду до молекулярного йоду хлором, озоном, гіпохлоритом, нітритом;
- ♦ вилучення йоду пінополіуретаном;
- ♦ десорбція йоду з сорбенту лугом;
- ♦ виділення його з концентратів кислотою та окисником.

УДК 543.2, 542.61, 611.185.1

Найбільш технологічним у цьому разі є плюмжерний варіант покращення контакту між сорбентом та сорбатом [11].

1. Анянська В., Трохименко О., Хворов М. та інші. Визначення різних форм йоду у високомінералізованих геотермальних водах Кримського півострова // Вісн. київськ. ун-ту ім. Т. Шевченка. Хімія. – 2007. – Т. 44. – С. 10–12. 2. Басков Е.А., Суриков С.Н. Гидротермы Земли. – Л.: Недра, 1989. – 245с. 3. Губанова Л.С., Кириллова Т.Я., Толмачева З.И. Исследования в области технологии и производства йода. – М.: НИИТХИМ 1975, – 45с. 4. Ксензенко В.И., Стасиневич Д.С. Химия и технология брома, йода и их соединений. – М.: Химия, 1995. – 432с. 5. Ксензенко В.И., Стасиневич Д.С., Ходжамамедов А. Применение ионитов для извлечения брома и йода из природных рассолов. В: Ионный обмен. – М.: Наука, 1981. – С. 201–214. 6. Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. – М.: Наука, 1964. – С. 252–279. 7. Сухан В.В., Набиганцев Б.И., Лисенко О.М. и др. Сорбционно-десорбционно-фотометрическое определение микропримеси железа в тиоцианатах натрия, калия и аммония с использованием пенополиуретана // Журнал аналит. химии. – 2001. – Т. 56, №9. – С. 929–932. 8. Трохименко О.М., Анянська В.В., Зайцев В.Н. и др. Извлечение йодида из геотермальных вод кремнеземом с привитыми алкиламмониевыми группами // Прикладная химия. – 2008. – Т. 81, №3. – С. 416–419. 9. Bowen H.J.M. Absorption by polyurethane foams; new method of separation // J. Chem. Soc. A. – 1970. – №7. – P. 1082–1085. 10. Braun T.J., Farag A.B. Reversed-phase foam chromatography // Anal. Chim. Acta. – 1972. – Vol. 61, №7. – P. 265–268. 11. Braun T. J., Navratil Y. D., Farag A.B. Polyurethane Foam Sorbents in Separation Science. Boca Raton. CRC Press. 1985. №7. – 219 p.

Надійшла до редколегії 31.03.08

Г. Шевченко, канд. хім. наук, С. Куліченко, канд. хім. наук

## ВПЛИВ НПА-СТАБІЛІЗОВАНИХ ЕМУЛЬСІЙ НА УТВОРЕННЯ ТА СТІЙКІСТЬ АСОЦІАТИВ БРОМФЕНОЛОВОГО СИНЬОГО З КАТІОНАМИ ПАР

Досліджено вплив НПА-стабілізованих емульсій на світлопоглинання та стійкість асоціатів бромфенолового синього з катіонними поверхнево-активними речовинами.

The influence of emulsions stabilized by non-ionic surfactants onto the formation and stability of associates of bromophenol blue with cationic surfactants was investigated.

**Вступ.** Утворення іонних асоціатів (ІА) аналітичних реагентів кислотної природи з катіонами поверхнево-активних речовин (ПАР) у водних розчинах та у водно-міцелярних системах неіонних та іонних ПАР широко відоме та вивчене у багатьох роботах [2-9]. Зокрема показано, що введення неіонних ПАР (НПА) у розчини

асоціатів реагентів з катіонними ПАР (КПА) суттєво впливає на їх розчинність, світлопоглинання та стійкість. У цьому зв'язку виявилось цікавим дослідити вплив НПА-стабілізованих емульсійних систем на світлопоглинання та стійкість асоціатів аніонів реагентів з катіонними ПАР.

© Шевченко Г., Куліченко С., 2010

Як об'єкт дослідження були обрані асоціати бромфенолового синього (БФС) з катіонами алкілпіридиніїв із  $n \geq 10$ . Система БФС-КПАР є традиційним об'єктом дослідження впливу середовища на утворення асоціатів аніонів реагентів з катіонами ПАР [2-3, 5-6, 8-9].

**Реагенти та апаратура.** При створенні емульсій як "масляну" складову використовували рослинне масло ТУУ 18.503-98, яке характеризується практично нульовою власною кислотністю. Для стабілізації емульсій використовували неіонну ПАР – Triton X-305 фірми ("Merck"). Вміст основної речовини у препараті Triton X-305 > 99,5%. Робочі розчини Triton X-305, бромфенолового синього та катіонних ПАР готували розчиненням точної наважки у дистильованій воді. Спектри поглинання розчинів вимірювали за допомогою спектрофотометра СФ-46 і фотокалориметра КФК-3. Кислотність розчинів вимірювали за допомогою рН-метра "рН-340" із скляним електродом ЭСП-43-07.

**Методика експерименту.** Для приготування емульсії у склянку ємністю 50 см<sup>3</sup> поміщали 0,25 г масла ( $m_{\text{OIL}}$ ), додавали 25 см<sup>3</sup> розчину НПАР та перемішували суміш на магнітній мішалці протягом 10–15 хв. У роботі використовували 2,5%-ний водний розчин Triton X-305.

Для визначення стійкості асоціатів бромфенолового синього з катіонами алкілпіридиніїв готували серії емульсій на основі неіонної ПАР при постійній концентрації БФС та різних кількостях катіонних ПАР ( $m_{\text{OIL}} = 0,25$  г;  $C_{\text{НПАР}} = 2,5$  %;  $V_0 = 25$  см<sup>3</sup>). Вимірювали світлопоглинання розчинів при довжині хвилі максимуму поглинання комплексів. Розрахунок ефективних констант стійкості комплексів проводили за методом Бента-Френча [1].

**Результати та їх обговорення.** Попередньо у роботі були виміряні спектри поглинання асоціатів бромфенолового синього з катіонами алкілпіридиніїв в емульсійній системі на основі неіонної ПАР Triton X-305 та відповідному мицелярному розчині. Так, при утворенні асоціату у системі БФС-ЦПХ у мицелярному розчині Triton X-305 та відповідній емульсійній системі спостерігається невеликий батохромний зсув ( $\Delta\lambda = 15\text{--}20$  нм) максимумів поглинання реагенту. Слід відмітити, що хоча величина  $\Delta\lambda$  в обох системах приблизно однакова, однак положення максимумів поглинання бромфенолового синього та асоціату БФС – ЦПХ у мицелярному середовищі та в емульсії відрізняються. Так, максимуми поглинання реагенту у мицелярному розчині та емульсійній системі знаходяться при 595 та 600 нм, а максимум поглинання утвореного асоціату при 610 та 620 нм, відповідно. Аналогічний вплив НПАР-стабілізованої емульсії характерний і для асоціатів бромфенолового синього з більш короткими катіонами ПАР.

Згідно [2, 6], склад асоціату, який утворюється при взаємодії бромфенолового синього з катіонними ПАР, відповідає співвідношенню БФС : КПАР = 1:2 за рахунок координації катіонів ПАР по окси- та сульфогрупі бромфенолового синього. Методом зсуву рівноваги встановлено, що утворення асоціату такої ж стехіометрії спостерігається і в НПАР-стабілізованій емульсії.

Методом Бента-Френча розраховано ефективні значення констант стійкості асоціатів  $(\text{BFC}^{2-}) \cdot (\text{KPA}^+)_2$  для катіонів алкілпіридиніїв з різною довжиною вуглеводневого радикалу в емульсії на основі Triton X-305 та у відповідному мицелярному розчині. Як видно з даних таблиці, стійкість асоціатів БФС – КПАР в емульсії, у порівнянні з їх стійкістю у розчині Triton X-305 у відсутності масла, дещо зменшується. Причому послаблення стійкості утворених асоціатів відбувається неоднаково для катіонів ПАР з різною

довжиною вуглеводневого радикалу. Так, для асоціатів бромфенолового синього з катіонами децилпіридинію та додецилпіридинію зменшення стійкості незначне, а величини  $\Delta \lg K_{\text{CT}} = \lg K_{\text{CT}(\text{МЦ})} - \lg K_{\text{CT}(\text{ЕМ})}$  практично однакові. Із збільшенням довжини вуглеводневого радикалу катіону ПАР значення  $\Delta \lg K_{\text{CT}}$  збільшується. Примітно, що як у мицелярному розчині Triton X-305, так і у відповідній емульсійній системі, залежність  $\lg K_{\text{CT}} = f(n)$  має лінійний характер ( $R > 0,99$ ). При цьому, значення інкременту однієї метиленової групи у величину  $\lg K_{\text{CT}}$  складає  $0,106 \pm 0,003$  та  $0,093 \pm 0,003$  одиниць для мицелярного розчину Triton X-305 та НПАР-стабілізованої емульсії, відповідно.

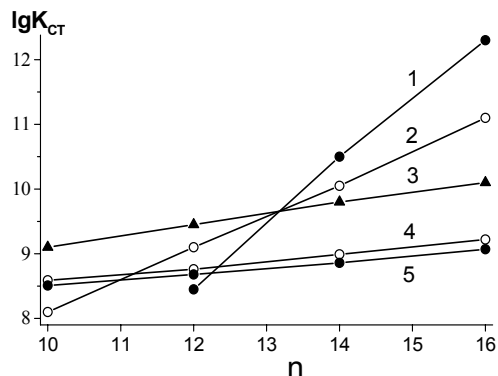


Рис. Стійкість 1:2 асоціатів аніонів БФС з катіонами алкілпіридиніїв у водному розчині (1\*), водно-мицелярних системах (2-4) та емульсії на основі Triton X-305 (5).  $C_{\text{НПАР}} = 0,2$  % (2\*), 0,4 % (3\*) та 2,5 % (4,5);  $m_{\text{OIL}} = 0,25$  г (5);  $V = 25$  см<sup>3</sup>; рН 9. \* – за даними [2]

Примітно, що збільшення концентрації неіонної ПАР у мицелярній системі до певного значення призводить до зростання стійкості асоціатів  $(\text{BFC}^{2-}) \cdot (\text{KPA}^+)_2$  з  $n < 12$  та зменшення стійкості ІА з  $n > 12$ , рис. 3 іншого боку, відносно незначна різниця між величинами  $\lg K_{\text{CT}}$  БФС(КПАР)<sub>2</sub> для НПАР-стабілізованої емульсії та відповідного мицелярного розчину свідчить про близькість характеру мікрооточення асоціатів  $(\text{BFC}^{2-}) \cdot (\text{KPA}^+)_2$  в обох системах.

Стійкість асоціатів аніонів реагентів з катіонами ПАР обумовлена електростатичним притяганням протилежно заряджених частинок та гідрофобними взаємодіями в системі. Останні реалізуються тільки у полярних середовищах. З іншого боку, зниження полярності мікрооточення асоціатів має збільшувати їх стійкість за рахунок посилення електростатичних взаємодій. У зв'язку з цим, ослаблення стійкості асоціатів при переході від мицелярних розчинів до емульсійних систем свідчить про те, що вклад гідрофобних взаємодій в утворення асоціатів  $(\text{BFC}^{2-}) \cdot (\text{KPA}^+)_2$  більше залежить від полярності середовища ніж внесок електростатичних взаємодій. Тому більш сильне ослаблення стійкості асоціатів бромфенолового синього з довголанцюговими катіонами ПАР, в утворення яких вклад гідрофобних взаємодій найбільший, є цілком логічним. Це було підтверджено шляхом розрахунку внеску електростатичних взаємодій  $\Delta G_{\text{ел-ст}}$  та інкременту однієї метиленової групи у вільну енергію утворення асоціатів БФС-КПАР.

З наведених у таблиці даних видно, що при переході від водного розчину до мицелярних систем НПАР, та від розчинів Triton X-305 до емульсії на основі Triton X-305 внесок електростатичних взаємодій у вільну енергію утворення асоціатів БФС-КПАР збільшується, а гідрофобних взаємодій, навпаки, зменшується. При цьому,

примітним є факт монотонного зменшення інкременту однієї метиленової групи за рахунок гідрофобних взаємодій та збільшення внеску  $\Delta G_{\text{ЕЛ-СТ}}$  у вільну енергію утворення ІА при збільшенні концентрації неіонної ПАР у системі. Близькість значень  $-\Delta G_{\text{ЕЛ-СТ}}$  та  $-\Delta G_{\text{CH}_2}$

для концентрованих розчинів Triton X-305 та відповідної НПАР-стабілізованої емульсії свідчить про близькість характеру мікрооточення асоціатів БФС-КПАР у таких системах.

Таблиця

Внесок електростатичних взаємодій та внесок метиленової групи катіону ПАР за рахунок гідрофобних взаємодій у вільну енергію утворення асоціатів бромфенолового синього з катіонами алкілпіридиніїв у водно-міцелярних системах та в емульсії на основі Triton X-305.  $m_{\text{OIL}}=0,25 \text{ г}$ ,  $V=25 \text{ см}^3$ , pH 9

| Середовище                      | $C_{\text{НПАР}}, \%$ | $-\Delta G_{\text{ЕЛ-СТ}}, \text{ кДж/моль}$ | $-\Delta G_{\text{CH}_2}, \text{ кДж/моль}^{**}$ |
|---------------------------------|-----------------------|----------------------------------------------|--------------------------------------------------|
| Вода*                           | —                     | $-17,1 \pm 2,8$                              | $2,7 \pm 0,1$                                    |
| Розчин Triton X-305*            | 0,2                   | $17,4 \pm 0,1$                               | $1,40 \pm 0,04$                                  |
| Розчин Triton X-305*            | 0,4                   | $41,6 \pm 0,3$                               | $0,47 \pm 0,05$                                  |
| Розчин Triton X-305             | 2,5                   | $42,1 \pm 0,3$                               | $0,30 \pm 0,04$                                  |
| Емульсія на основі Triton X-305 | 2,5                   | $42,4 \pm 0,2$                               | $0,26 \pm 0,03$                                  |

\* — за даними [2]

\*\* — розрахунок значень  $\Delta G_{\text{CH}_2}$  проводили із врахуванням складу асоціату

**Висновки.** Таким чином, на прикладі системи БФС(КПАР)<sub>2</sub> показано посилення електростатичних взаємодій та зменшення ролі гідрофобних при утворенні асоціатів реагентів кислотної природи з катіонами ПАР в емульсійних системах на основі неіонних ПАР, у порівнянні з водним та міцелярними розчинами.

1. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. — Л.: Химия, 1986. — 432 с. 2. Куличенко С.А. Фотометрические методы определения поверхностно-активных веществ: Дис... канд. хим. наук: 02.00.02. — Киев, 1985. — 231 с. 3. Пилипенко А.Т., Савранский Л.И., Куличенко С.А. Свойства соединений красителей с поверхностно-активными веществами в растворах // Докл. АН СССР. — 1985. — Т.281, №6. — С. 1407–1409. 4. Пилипенко А.Т., Саранский Л.И., Максимюк О.Г., Куличенко С.А., Доленко С.А. Влияние

неионных ПАР та додатків неводних розчинників на стійкість іонних асоціатів катіонна ПАР — аніон барвника // Доповіді АН УССР. — 1984. — Сер. Б. — №11. — С. 49–51. 5. Пшинко Г.Н. Флуоресцентные реакции с участием ПАВ и применение их в анализе: Дис... канд. хим. наук: 02.00.02. — Киев, 1985. — 222 с. 6. Саввин С.Б., Чернова Р.К., Штыков С.Н. Поверхностно-активные вещества. — М.: Наука, 1991. — 251 с. 7. Саввин С.Б., Чернова Р.К., Белолицева Г.М. Взаимодействие молибдена (V) с бромпирогалловым красным в присутствии хлорида цетилпиридиния // Журн. аналит. химии. — 1980. — Т.35. — С. 1128–1137. 8. Тананайко М.М., Горенштейн Л.И. Асоциаты ЦПХ с БПК и бромфеноловым синим в водных растворах, мицеллах ОП-10 и хлороформных экстрактах // Журн. аналит. химии. — 1990. — Т.45, №1. — С. 63–67. 9. Тананайко М.М., Горенштейн Л.И. Влияние сильных электролитов на экстракцию ассоциата бромфенолового синего с ЦПХ // Журн. аналит. химии. — 1989. — Т.46, №7. — С. 1208–1211.

Надійшла до редколегії 25.05.08

УДК 543.43:546.45

Т. Рева, асист., В. Зайцев, д-р хім. наук, О. Трохименко, канд. хім. наук

## СОРБЦІЙНА ЗДАТНІСТЬ КРЕМНЕЗЕМІВ З ПРИЩЕПЛЕНИМИ КОМПЛЕКСОУТВОРЮЮЧИМИ ГРУПАМИ ДО ІОНІВ ZN(II), HG(II), FE(III), CU(II), CD(II) ТА PB(II)

Визначено кількісні характеристики сорбційних процесів за участю адсорбентів на основі кремнеземів з прищепленими комплексоутворюючими групами та катіонів деяких важких металів.

Quantitative characteristics of silica-based adsorbents having covalently attached complexing groups in adsorption processes for some heavy metal ions have been studied.

**Вступ.** Важкі метали утворюють групу найнебезпечніших забруднювачів навколишнього середовища [10]. Слід відмітити, що такі токсичні метали, як ртуть, арсен, кадмій і свинець мають кумулятивний ефект, тобто їм властиве накопичення в організмі. Результат поступового надходження невеликими дозами може бути таким же, як і при одержанні одноразової великої дози. За чутливістю людини і тварин до цих політантив, важкі метали можна розташувати в такий ряд:  $\text{Hg} > \text{Cu} > \text{Zn} > \text{Ni} > \text{Pb} > \text{Cd}$ . У зв'язку з погіршенням екологічного стану довкілля і збільшенням вірогідності забруднення природних ґрунтових вод іонами токсичних металів ( $\text{Cd(II)}$ ,  $\text{Hg(II)}$ ,  $\text{Pb(II)}$ ) тощо) виникає потреба масового контролю вод, харчових продуктів [2]. На жаль, зараз відсутня достатня кількість експресних та дешевих методів визначення токсичних металів у концентраціях, нижчих за ГДК. Вирішити цю проблему можливо використовуючи селективні адсорбенти для концентрування іонів металів перед їх визначенням. Кремнеземи, модифіковані комплексоутворюючими функціональними

групами продемонстрували свою ефективність для цілевого селективного концентрування іонів важких металів з різноманітних природних об'єктів [3]. Проте, у ряді випадків, залишаються невирішеними питання селективності та повноти вилучення металів з розведених розчинів (яка зменшується із зменшенням вмісту екотоксиканту у воді), ступеню десорбції аналіту у розчин.

З метою оптимізації методик концентрування іонів  $\text{Zn(II)}$ ,  $\text{Hg(II)}$ ,  $\text{Fe(III)}$ ,  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Cd(II)}$  та  $\text{Pb(II)}$  з біологічних рідин, природних і техногенних вод, нами було проведено вивчення сорбційно — десорбційних характеристик низки адсорбентів на основі кремнеземів із ковалентно закріпленими комплексоутворюючими групами різної природи. Вивчали умови сорбції іонів та можливість їх кількісної десорбції, стабільність адсорбентів в умовах пробопідготовки, селективність вилучення металів на тому чи іншому адсорбенті.

Мета роботи — визначити умови використання ряду адсорбентів на основі кремнеземів з ковалентно-прищепленими комплексоутворюючими групами (КХМК)

для концентрування катіонів деяких важких металів з артезіанських та бутильованих вод.

Об'єкти та методи дослідження. Об'єктом дослідження були адсорбенти, що були одержані ковалентною іммобілізацією силіцій-органічних сполук на поверхню кремнеземів, чи за реакцією силанізації  $\text{SiO}_2$  відповідним силаном [3] чи за методом збирання аналітичного реагенту на поверхні [4]. Для ковалентного закріплення лігандів за першим способом використовували силани загальної формули  $(\text{RO})_3\text{Si}(-\text{CH}_2-)_3\text{Q}$ , де R –  $\text{CH}_3$  чи  $\text{C}_2\text{H}_5$ , а Q – функціональна комплексоутворююча група. Шляхом одноступінчастої силанізації кремнеземів одержано аеросили (АЕ) з ковалентно закріпленими групами діетилентриаміну (ДІЕН-АЕ) та етилендіамінтриацетатної кислоти (ЕДТА-АЕ). Для одержання інших КХМК методом збирання на поверхні використовували, як вихідну сполуку, кремнезем з ковалентно закріпленими амінопропільними групами ( $\text{AP-SiO}_2$ ). З огляду на це,  $\text{AP-SiO}_2$  синтезовано на різних типах  $\text{SiO}_2$ . Методом збирання на поверхні синтезовано силохроми (СХ) з ковалентно-закріпленими групами 2,6-піридиндикарбонової кислоти ( $\text{PyCOONa-SX}$ ), N-бензоїл-N-фенілгідроксиламіну (БФГА-СХ), та імінодіоцтвої кислоти (ІДК-СХ), аеросил із іммобілізованою амінодифосфоновою кислотою (АДФК-АЕ), силікагель (СГ) з іммобілізованим 1,10-фенантроліном (ФЕН-СГ) та фосфортіотриамідом (ФТТА-СГ).

Для визначення концентрації закріплених груп на поверхні КХМК використовували мультиелементний хімічний аналіз, потенціометричне та аргентометричне титрування суспензій кремнеземів розчинами хлоридної кислоти та нітрату аргентуму відповідно.

Сорбційні властивості КХМК досліджували у статичному режимі при співвідношенні маса сорбенту (г): об'єм розчину (мл) = 1 : 250 (0,1 г : 25 мл).

Рівноважну концентрацію іонів металів у розчині після сорбції та в елюатах визначали спектрофотометричним (меркурій – за реакцією з сульфарсазеном) [8], атомно-абсорбційним (купрум, цинк, кадмій, плюмбум) [9] чи інверсійно-вольтамперометричним (цинк, кадмій, плюмбум, купрум) методами.

Стандартні розчини металів готували за загальноприйнятими методиками [5].

Атомно-абсорбційні вимірювання здійснено за допомогою спектрометра Сатурн-3 з графітовим атомізатором і дейтерієвим коректором фону. Джерелом випромінювання слугували спектральні лампи з порожнистим катодом типу ЛСП-1. Для обдування графітової печі використовували аргон. Світлопоглинання розчинів вимірювали спектрофотометром СФ-26, рН розчинів контролювали іонометром ЭВ-74.

Ступінь R (%) і величину сорбції Г (моль/г) розраховували за формулами:

$$R = \frac{c_0 \times 100}{c_0}; \quad G = \frac{(c_0 - c) \times V}{m},$$

де  $c_0$ , c – початкова і залишкова чи рівноважна концентрації металів у розчині (моль/л), V – об'єм розчину (л), m – маса сорбенту (г).

Концентрацію іонів металів у фазі сорбенту розраховували за різницею між вихідною та залишковою чи рівноважною концентраціями іонів у водній фазі.

За цими даними побудовано ізоТЕРМИ сорбції і криві залежності сорбції катіонів металів на сорбентах від кислотності розчину.

**Методика експерименту.** Суспензію сорбенту та розчину металу за певних концентраційних умов перемішували за кімнатної температури впродовж необхід-

ного часу за допомогою механічного струшувача. Далі КХМК відокремлювали від рідкої фази фільтруванням. У розчині тим чи іншим методом визначали рівноважну концентрацію металу.

Результати та їх обговорення. Кількісний склад закріпленого шару на поверхні КХМК розраховано на підставі даних хімічного аналізу на нітроген, сульфур та фосфор [6], рН-метричного [7] та аргентометричного титрування суспензій сорбентів [11]. Результати визначення концентрації прищеплених груп на синтезованих КХМК наведено в таблиці. Видно, що концентрація лігандів на поверхні КХМК коливається від 0,06 (для ІДК-СХ) до 0,60 ммоль/г (ЕДТА-АЕ), що є достатньою для концентрування мікрокількостей металів з природних та техногенних вод [2].

Встановлено, що сорбційна рівновага в системі іоні купруму – сорбент, для всіх вивчених КХМК, встановлюється впродовж 2–5 хв. Виключенням є ЕДТА-АЕ, на якому адсорбція міді збільшується протягом 10 хв. У системі іон металу – ІДК-СХ сорбційна рівновага встановлюється впродовж 2–15 хв. для всіх вивчених іонів. Деяка різниця в кінетичній поведінці сорбентів по відношенню до катіонів важких металів може пояснюватися різною будовою іммобілізованого шару (полімерний на ЕДТА-АЕ) та природою металів (ступенем лабільності їх комплексів).

ІзоТЕРМИ сорбції катіонів важких металів на вивчених КХМК належать до ізоТЕРМ Ленгмюра L1 чи H – типу, для яких спостерігається лінійна висхідна ділянка ізоТЕРМ (область Генрі). Ефективність застосування адсорбентів для концентрування мікрокількостей елементів з розведених розчинів визначається повнотою вилучення металів з розчину, тобто тангенсом кута нахилу лінійної ділянки ізоТЕРМИ в області Генрі. Проаналізуємо з цих позицій досліджені адсорбенти. Для ДІЕН-АЕ область Генрі для іонів  $\text{Pb}^{2+}$  значно ширша (0–0,4 ммоль/г) ніж для іонів  $\text{Hg}^{2+}$  (0–0,2 ммоль/г). Для  $\text{Zn}^{2+}$  вона ще вужча та становить 0–0,15 ммоль металу на 1 г адсорбенту. Жоден з зазначених металів у зазначених умовах не вилучається ДІЕН-АЕ кількісно. Найвища спорідненість адсорбенту спостерігається до  $\text{Cu(II)}$  (кут нахилу прямих, які апроксимують висхідні криві ізоТЕРМ зменшується в ряду:  $\text{Cu}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Hg}^{2+}$ ). Це означає, що ефективність вилучення зазначених металів на ДІЕН-АЕ зменшується в тому ж ряду. Їмність до іонів  $\text{Hg(II)}$  у ДІЕН-АЕ вища ніж до  $\text{Cu(II)}$ , проте останній вилучається повніше. Особливості адсорбційної поведінки ДІЕН-АЕ добре пояснюються з позиції утворення іммобілізованими лігандами комплексів різного складу та стійкості. Зокрема, максимальна сорбційна ємність ДІЕН-АЕ до  $\text{Pb(II)}$  становить 0,44 ммоль/г, що дорівнює концентрації закріплених на ДІЕН-АЕ лігандів (таблиця). Це означає, що іони  $\text{Pb}^{2+}$  адсорбуються на ДІЕН-АЕ за рахунок утворення комплексів з іммобілізованими групами діетилентриаміну. У надлишку металу у розчині, на поверхні ДІЕН-АЕ утворюються комплекси складу  $\text{Pb:L} = 1:1$ . Солі ртуті вилучаються на ДІЕН-АЕ не так ефективно, як свинцю (ізоТЕРМА адсорбції більш похила), проте за умов надлишку металу у розчині утворюються комплекси того ж складу, що і з  $\text{Pb}^{2+}$  (таблиця). Максимальна адсорбційна ємність ДІЕН-АЕ по іонам міді становить 0,22 ммоль/г, що відповідає половині від концентрації закріплених лігандів. У припущенні адсорбції за рахунок комплексоутворення, це означає утворення на поверхні закріплених комплексів складу  $\text{M:L} = 1:2$ . Більш ефективне вилучення іонів  $\text{Cu}^{2+}$  на ДІЕН-АЕ у порівнянні з іншими металами добре узгоджується із більшою стабільністю комплексів  $\text{Cu}^{2+}$  з ДІЕН-АЕ у розчині. Для ЕДТА-АЕ кут нахилу висхідної ділянки

ізотерми найвищий серед усіх вивчених адсорбентів. Це означає, що названий адсорбент є найбільш ефективним при його застосуванні для вилучення мікрокілостей металів. Сорбційна ємність ЕДТА-АЕ приблизно така ж, що і ДІЕН-АЕ та становить біля 0,56 ммоль/г, проте вона мало залежить від природи металу (таблиця). Це можна пояснити тим, що всі вивчені метали утворюють на поверхні ЕДТА-АЕ комплекси одного складу. Це узгоджується із властивостями іммобілізованого ліганду у розчині. На  $\text{PuCOONa-CX}$  інтенсивність вилучення вивчених металів, при їх низькому вмісті у розчині, приблизно однакова (значеннями тангенсу кута нахилу висхідної ділянки ізотерми в області Генрі різняться несуттєво. Проте, ємність  $\text{PuCOONa-CX}$  значно нижче, ніж інших вищезгаданих адсорбентів і становить 0,2 ммоль/г (для  $\text{Cd}^{2+}$  та  $\text{Pb}^{2+}$ ). Менша сорбційна ємність  $\text{PuCOONa-CX}$  у порівнянні з іншими визначається низькою концентрацією закріплених груп, що у свою чергу визначається малою площею поверхні носія, вибраного для іммобілізації. Як і  $\text{PuCOONa-CX}$ , ІДК-СХ синтезовано на основі матриці сілохрому, тому сорбційна ємність останнього схожа з ємністю  $\text{PuCOONa-CX}$  і становить 0,1 ммоль/г. Схожою є і адсорбційна поведінка цих КХМК: СОЕ для ІДК-СХ за вивченими металами відрізняються не суттєво, що вказує на утворення закріплених комплексів однакового складу. Вилучення іонів  $\text{Fe(III)}$  відбувається повніше ніж іонів  $\text{Cu(II)}$ , на що вказує більший кут апроксимаційної кривої, дотичної до висхідної ізотерми сорбції. Фосфоровмісним аналогом ЕДТА-АЕ та ІДК-СХ є АДФК-АЕ. Цей адсорбент має вдвічі меншу СОЕ ніж ЕДТА-АЕ (таблиця). Значення СОЕ для АДФК-АЕ наближається до концентрації закріплених груп (0,20 ммоль/г), що свідчить про хімічний характер адсорбції металів за рахунок їх взаємодії із закріпленими лігандами. В умовах, коли СОЕ не досягається, найкраще вилучаються іони  $\text{Hg(II)}$  (висхідна частина ізотерми  $\text{Hg(II)}$  має найбільший кут нахилу). Іони  $\text{Pb(II)}$  та  $\text{Cu(II)}$  вилучаються майже однаково, проте сорбційна ємність АДФК-АЕ за цими металами різниться майже вдвічі (таблиця). Це може вказувати на утворення на АДФК-АЕ закріплених комплексів різного складу:  $\text{ML}$  (для іонів ртуті та плюмбуму) і  $\text{ML}_2$  (для іонів міді). Адсорбційна ємність БФГА-СХ повністю відповідає очікуванню низькій для адсорбентів ємності на основі сілохрому (аналогічно до ІДК-СХ та  $\text{PuCOONa-CX}$ ). Незважаючи на низьку сорбційну ємність, названий адсорбент кількісно вилучає метали за умов далеких від СОЕ. По ефективності вилучення вивчених металів БФГА-СХ не поступається ЕДТА-АЕ, що відповідає високій міцності комплексів  $\text{Cu(II)}$  та  $\text{Fe(III)}$  з похідними гідроксамових кислот у розчині. СОЕ для обох вивчених металів майже однакова (0,1 ммоль/г) та дорівнює концентрації закріплених груп (таблиця). Це вказує на утворення іммобілізованих комплексів складу  $\text{ML}$ . Адсорбційна ємність ФЕН-СГ менша, ніж це можна очікувати для КХМК на основі силікагелів. Це пояснюється низькою концентрацією цільових фенантролінових груп, що в свою чергу зв'язано із багатостадійністю отримання цього КХМК. Значення СОЕ на ФЕН-СГ для всіх вивчених металів принаймні у два рази нижча за концентрацію закріплених груп (таблиця). Це свідчить про утворення на поверхні ФЕН-СГ комплексів складу  $\text{ML}_2$ , які утворюються навіть у надлишку металу в розчині. Сорбційна ємність ФТТА-СГ майже максимальна з усіх вивчених КХМК та становить біля 0,5 ммоль/г по  $\text{Hg(II)}$ . Це добре узгоджується із високою концентрацією закріплених груп

на цьому КХМК (таблиця), що, в свою чергу, пов'язане із великою питомою площею поверхні носія, що використовувався для синтезу ФТТА-СГ та значними виходами синтезу відповідного закріпленого ліганду. На ФТТА-СГ інтенсивність вилучення важких металів з розчину дуже висока та спадає в ряду:  $\text{Hg(II)} > \text{Pb(II)} > \text{Cu(II)} > \text{Fe(II)}$ . В умовах, коли  $\text{Cm} < \text{COE}$  перші два метали вилучаються з розчину кількісно. Відповідність між СОЕ та концентрацією іммобілізованого ліганду та кореляція ряду спорідненості адсорбенту із рядом стабільності аналогічних до закріплених сірковмісних лігандів у розчині свідчить про хімічний характер адсорбції металів через їх взаємодію із закріпленими лігандами. У Таблиці зведено дані про мольне співвідношення концентрації закріпленого ліганду до максимальної сорбційної ємності за металом, що дозволяє визначити склад комплексів, що утворюються на поверхні КХМК за умов надлишку металу у розчині. Як видно з таблиці, склад комплексів залежить як від природи закріпленого ліганду (КХМК) так і від природи металу. У ряді випадків, навіть у надлишку металу в розчині, на поверхні утворюються іммобілізовані комплекси складу  $\text{ML}_2$ . Це вказує на особливість процесів комплексоутворення на поверхні, та на неступінчасте утворення складних комплексів, можливо через кластерний характер розподілу груп та недостатню стабільність комплексів еквімолярного складу, недостатню у більшості випадків для утримання металу в фазі адсорбенту.

Для всіх вивчених КХМК, при надлишку металу у розчині, адсорбція іонів металів досягає сталої величини. Це свідчить про мономолекулярний характер адсорбції металів і відсутність неспецифічної адсорбції гідролізованих форм металів (наприклад  $\text{M}_x(\text{OH})_x^{z+}$ ) за рахунок електростатичної взаємодії, наприклад, з депротонованими силанольними групами. Визначені з ізотерм значення максимальної сорбції металів ( $\Gamma_{\text{max}}$ , ммоль/г) наведено в таблиці.

При аналітичному застосуванні адсорбентів завжди виникає питання про можливість їх багаторазового використання та про оберненість сорбційно-десорбційних процесів. Вважається, що КХМК адсорбують іони металів за рахунок процесів комплексоутворення з іммобілізованими лігандами, які є оборненими. Виключенням є випадки поєднання редокс-реакцій аналізу з іммобілізованою сполукою та наступне її зв'язування. Інколи, для зсуву адсорбційної рівноваги у бік десорбції, використовують концентровані кислоти чи луги, що також може призводити до руйнування КХМК. У цьому дослідженні ми поставили за мету дослідити можливість багаторазового використання нового КХМК –  $\text{PuCOONa-CX}$  у сорбційно-десорбційних циклах його взаємодії з іонами металів. Зазначений адсорбент містить гідролітично-вразливий амідний зв'язок, що може руйнуватися у водних розчинах кислот. Стабільність адсорбенту визначали як функцію його ємності від кількості проведених адсорбційно-десорбційних циклів, що проводили з одним зразком вказаного КХМК у динамічному режимі. Динамічну адсорбційну ємність визначали для іонів  $\text{Pb}^{2+}$  (при  $\text{pH} = 4.5$ ) та  $\text{Cd}^{2+}$  (при  $\text{pH} = 5.0$ ). Результати вивчення свідчать про те, що в умовах досліду повна динамічна адсорбційна ємність патрону до іонів  $\text{Cd}^{2+}$  не змінюється навіть після 10 сорбційно-десорбційних циклів. Вибрані умови ( $\text{pH} = 1.0$  для  $\text{Pb}^{2+}$  та  $\text{pH} = 3.0$  для  $\text{Cd}^{2+}$ ) забезпечують також кількісну десорбцію адсорбованих іонів у концентрат: після регенерації адсорбційний патрон повністю відновлює свої властивості. На  $\text{PuCOONa-CX}$  умови десорбції іонів  $\text{Pb}^{2+}$  та  $\text{Cd}^{2+}$  дещо

різняються. У випадку використання  $\text{PyCOONa-CX}$  для концентрування іонів  $\text{Pb}^{2+}$  досліджуваний сорбент не погіршує свої сорбційні властивості лише до чотирьох

циклів "сорбція-десорбція". Для десятого циклу  $\text{COE}$  патрона становить вже 50 % від початкової ємності.

Таблиця

Концентрація прищеплених груп ( $c_{\text{Lig}}$ ), максимальна ємність КХМК за катіоном металу ( $\Gamma_{\text{max}}$ ) та співвідношення максимальної ємності КХМК за катіоном металу до концентрації ліганду на поверхні сорбенту ( $\Gamma_{\text{max}}:c_{\text{Lig}}$ )

| ХМК,<br>$c_{\text{Lig}}$ , ммоль/г | Максимальна ємність КХМК за катіоном металу $\Gamma_{\text{max}}$ , ммоль/г;<br>Константи сорбції катіонів металів, $k \cdot 10^{-4}$ , л/моль; $\Gamma_{\text{max}}:c_{\text{Lig}}$ |            |            |            |            |            |
|------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|------------|------------|------------|------------|
|                                    | Zn(II)                                                                                                                                                                               | Hg(II)     | Fe(III)    | Cu(II)     | Cd(II)     | Pb(II)     |
| ДІЕН-АЕ, 0.44                      | 0,24; ~1:2                                                                                                                                                                           | 0,44; 1:1  | –          | 0,22; ~1:2 | –          | 0,44; 1:1  |
| ЕДТА-АЕ, 0.60                      | –                                                                                                                                                                                    | 0,55; ~1:1 | –          | 0,52; ~1:1 | 0,50; ~1:1 | –          |
| $\text{PyCOONa-CX}$ , 0.18         | –                                                                                                                                                                                    | 0,09; ~1:2 | –          | –          | 0,19; ~1:1 | 0,18; ~1:1 |
| ІДК-СХ, 0.09                       | –                                                                                                                                                                                    | –          | 0,1; ~1:1  | 0,09; ~1:1 | –          | –          |
| АДФК-АЕ, 0.20                      | –                                                                                                                                                                                    | 0,22; ~1:1 | –          | 0,12; ~1:2 | –          | 0,20; ~1:1 |
| БФГА-СХ, 0.12                      | –                                                                                                                                                                                    | –          | 0,13; ~1:1 | 0,10; ~1:1 | –          | –          |
| ФЕН-СГ, 0.41                       | –                                                                                                                                                                                    | 0,21; ~1:2 | –          | 0,22; ~1:2 | 0,18; ~1:2 | –          |
| ФТТА-СГ, 0.45                      | 0,52; 1,0                                                                                                                                                                            | 0,26; 1:2  | –          | –          | –          | 0,30; ~1:2 |

За припущення хемосорбції іонів, селективність КХМК повинна залежати від природи закріплених лігандів. Відповідно до цього, умови адсорбції металів будуть визначатися процесами комплексоутворення, схожими на такі для розчинів. Для іммобілізованих слабких кислот і основ кислотність середовища буде суттєво впливати на адсорбційні властивості відповідних КХМК як через зміну стану іону металу так і через зсув рівноваги, що спрощено представлений схемою:  $x\text{LH} + \text{M}^{n+} \leftrightarrow \text{L}_x\text{M}^{n-x} + x\text{H}^+$ . Відповідно до наведеної схеми, умови (рН) вилучення металу будуть залежити від міцності комплексів, що утворює іммобілізований ліганд. Тобто характер змін адсорбційних властивостей КХМК в залежності від кислотності буде визначатися стабільністю закріплених комплексів. Для усіх вивчених КХМК спостерігається деякі загальні риси. Перш за все – це послаблення вилучення металів адсорбентом із підвищенням кислотності суспензії. Така закономірність є загальною для більшості КХМК та впливає з умов рівноваги в адсорбційному шарі. Іншою загальною особливістю є те, що за певних умов спостерігається кількісне вилучення кожного з досліджених металів, а при інших умовах досягається їх повна десорбція. Наприклад, на ДІЕН-АЕ іони  $\text{Hg}^{2+}$  кількісно вилучаються з розчину при  $\text{pH} = 4.0$ , в той час, як при  $\text{pH} = 2.0$  вони повністю десорбуються з фази КХМК у розчин. Іони  $\text{Cu}^{2+}$  кількісно десорбуються з ДІЕН-АЕ лише 0.02 моль/л кислотою, тоді як інші іони металів – менш кислими розчинами. Якщо кислотність розчину зменшити до 4.0, на ДІЕН-АЕ кількісно вилучатимуться іони  $\text{Cu}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Hg}$  та  $\text{Cd}$ . Адсорбційна поведінка ДІЕН-АЕ добре корелює із міцністю відповідних комплексів ДІЕН.

З експериментальних даних були знайдені значення рН розчину, при якому адсорбується половина іонів досліджуваного металу ( $\text{pH}_{1/2}$ ). Ця величина є наглядною та зручною формою відображення селективних властивостей сорбентів стосовно різних іонів. За даними  $\text{pH}_{1/2}$  для досліджених сорбентів побудовано такі ряди селективності:  
ДІЕН-АЕ:  $\text{Cu} (0.8) < \text{Pb} (2.0) < \text{Hg} (3.2) < \text{Fe(III)} (2.5) < \text{Cd} (3.8)$ ;  
ЕДТА-АЕ:  $\text{Hg(II)} (\text{п.с.}) < \text{Fe(III)} (1.0) < \text{Cu} (1.2) < \text{Ni} (1.5) < \text{Cd} (2.7) < \text{Zn} (2.9)$ ;  
 $\text{PyCOONa-CX}$ :  $\text{Cu} (1.1) < \text{Hg} (1.5) < \text{Pb} (1.7) < \text{Cd} (2.3) < \text{Fe(III)} (2.6) < \text{Fe(II)} (3.8) < \text{Ni(II)} (4.2)$ ;  
ІДК-СХ:  $\text{Fe(III)} (1.5) < \text{Cu} (1.8) < \text{Ni(II)} (3.5) < \text{Cd(II)} (4.0) < \text{Fe(II)} (5.5)$ ;  
АДФК-АЕ:  $\text{Cu} (2.5) < \text{Fe(III)} (2.5) < \text{Pb} (3.0) < \text{Cd} (4.0) < \text{Zn} (4.5) < \text{Fe(II)} (5.5)$ ;

ФЕН-СГ:  $\text{Hg} (0.5) < \text{Ni} (1.2) < \text{Cu} (1.8) < \text{Fe(II)} (2.5) < \text{Cd} (3.0) < \text{Fe(III)} (3.3) < \text{Pb} (4.7)$ .

За числовими значеннями  $\text{pH}_{1/2}$  для  $\text{PyCOONa-CX}$  досліджені катіони металів розділяються на дві групи, які відрізняються досить значною різницею  $\text{pH}_{1/2}$ , що становить майже дві одиниці. До першої групи належать катіони  $\text{Cu}$ ,  $\text{Hg}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Pb}$  та  $\text{Fe(III)}$ , які сорбуються із кислих розчинів ( $\text{pH}_{1/2}$  знаходиться в інтервалі від 1,5 до 2,8). До другої групи належать катіони  $\text{Fe(II)}$ ,  $\text{Cd}$  та  $\text{Ni}$ , які сорбуються зі слабкокислого середовища. Це вказує на можливість групового концентрування на поверхні  $\text{PyCOONa-CX}$  іонів  $\text{Cu}$ ,  $\text{Hg}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Pb}$  та  $\text{Fe(III)}$  при значеннях рН від 1,0 до 3,0. У цих межах рН, практично не сорбуються іони  $\text{Fe(II)}$ ,  $\text{Cd}$  та  $\text{Ni}$ . При дослідженні сорбційних властивостей ФЕН-СГ встановлено, що навіть при  $\text{pH}=1.0$  відбувається практично повна сорбція іонів  $\text{Hg}$ ,  $\text{Ni}$  та  $\text{Cu}$ . Для решти досліджених катіонів значення  $\text{pH}_{1/2}$  знаходяться в межах від 1,0 до 4,0. Отже, ФЕН-СГ можна використовувати лише для групового вилучення з розчинів катіонів важких металів, а селективне розділення їх є проблематичним. Аналогічний аналіз даним може бути проведено для інших КХМК.

**Висновки.** Отже, результати визначення  $\text{pH}_{1/2}$  для катіонів важких металів на різних КХМК дозволяють провести теоретичне передбачення можливості використання цих КХМК для потреб аналітичної хімії: селективне концентрування певних іонів з складних природних об'єктів (стічні води, мінеральні води, біологічні рідини); вилучення із сумішей катіонів необхідних компонентів. Підкреслимо, що досить ефективно можна розділити лише ті катіони, для яких різниця  $\text{pH}_{1/2}$  становить 2 і більше одиниць.

1. Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел / Под ред. Г. Парфита и К. Рочестера. – М.: Мир, 1986. – 488 с.
2. Беспамятнов Г.К., Кротов Ю.А. Предельно-допустимые концентрации химических веществ в окружающей среде. Справочник. – Л., 1985. – 540 с.
3. Зайцев В.Н. Комплексообразующие кремнеземы: синтез, строение привитого слоя и химия поверхности. – Харьков.: Фолио, 1997. – 240 с.
4. Зайцев В. Н., Кобылинская Н.Г. // Известия Академии наук, серия химическая. – 2005. – №8. – С. 1881–1884.
5. Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. – М.: Наука, 1964. – С. 262–279.
6. Мазор Л. Методы органического анализа. – М.: Мир, 1986. – С. 198–199.
7. Савин С.Б., Демкова В.П., Швова О.П. Сорбционно-спектроскопические и тест-методы определения ионов металлов на твердой фазе ионообменных материалов // Успехи химии. – 2000. – Т. 69. – С. 203–218.
8. Упор Э., Мохам М., Новак Д. Фотометрические методы определения следов неорганических соединений. – М.: Мир, 1985. – 420 с.
9. Хаевезов И., Цалев Д. Атомно-абсорбционный анализ / Под ред. С.З. Яковлевой. – Л., 1983. – 320 с.
10. Химия окружающей среды / Под ред. Дж. О.М. Бокриса. – М., 1982.
11. Химия привитых поверхностных соединений / под ред. д.х.н. Г.В. Лисичкина. – М.: Изд-во Физматлит, 2003. – 380 с.

Надійшла до редколегії 24.05.08

УДК 543.2, 542.61, 543.062, 661.183.1

А. Горбачевський, інж., В. Дорошук, канд. хім. наук, С. Куліченко, канд. хім. наук, Н. Кушевська, д-р техн. наук

## МІЦЕЛЯРНО-ЕКСТРАКЦІЙНЕ КОНЦЕНТРУВАННЯ РТУТІ ФАЗАМИ НЕІОННИХ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН ПРИ ТЕМПЕРАТУРІ ПОМУТНІННЯ

*Вивчено міцелярну екстракцію ртуті 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 ртуті в природних водах з попереднім міцелярно-екстракційним концентруванням в присутності капринової кислоти та октиламіну.*

*The micellar extraction of mercury 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 mercury in the natural water after micellar extraction preconcentrating was elaborated.*

**Вступ.** Ртуть відноситься до речовин першого класу небезпеки [1]. Потрапляючи в організм людини ртуть та її солі проявляють різноманітну дію навіть в малих концентраціях. Особливо токсичними є органічні сполуки ртуті: метилртуть, етилртуть тощо. В організмі людини, потрапляючи в кров, ртуть циркулює і, з'єднуючись з білками, частково відкладається в печінці, селезінці та тканинах мозку. При цьому, про високу токсичність металу свідчить низьке значення ГДК. Так, гранично допустима концентрація ртуті в природних водах становить 0,5 мкг/мл [4]. Внаслідок цього більшість методик визначення ртуті в природних об'єктах включають в себе операцію попереднього концентрування.

Екстракція є одним з найбільш універсальних та розповсюджених методів розділення та концентрування мікрокомпонентів [7]. Однак суттєвим недоліком екстракційного концентрування є низькі коефіцієнти абсолютного концентрування та токсичність розчинників. Екобезпечною альтернативою традиційній екстракції виступає перспективний метод міцелярної екстракції, що ґрунтується на вилученні речовин з водних розчинів фазами неіонних поверхнево-активних речовин (НПАВ) при температурі помутніння [8,11,9]. Основними перевагами міцелярно-екстракційного концентрування є досягнення високих коефіцієнтів абсолютного концентрування при аналізі малих об'ємів проби (50–100 мл) та легкість сполучення з спектрофотометричним, атомно-абсорбційним, хроматографічними та електрохімічними методами аналізу. Крім безпосереднього концентрування, раціональна модифікація аналітичних систем поверхнево-активними речовинами може додатково знижувати межу визначення мікроелементів практично всіма відомими методами. Тому метою роботи було дослідити можливість використання міцелярного концентрування ртуті та розробити методику атомно-абсорбційного визначення металу 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 міцелуутворення та великою солюбілізаційною ємністю. Крім того, вибрані препарати здатні до більш швидкого, у порівнянні з іншими неіонними ПАВ, формування міцелярних фаз при нагріванні розчинів, компактністю та високою в'язкістю утворених 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-міцеляр-

ному розчині НПАВ відповідної концентрації. Робочі розчини ртуті (II) готували розчиненням стандартного зразку у дистильованій воді.

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 ртуті у системі вода-фаза НПАВ контролювали методом неполюменової атомно-абсорбційної спектроскопії холодного пару за допомогою спектрометра "Юлия-2" при довжині хвилі 253,7 нм.

**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 [3,5,6,10]. 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 методи атомно-абсорбційного визначення купруму, плюмбуму, кобальту, нікелю, цинку та кадмію з попереднім міцелярно-екстракційним концентруванням у вигляді карбоксилатних або амінокарбоксилатних комплексів [2]. Тому у роботі дослідили можливість використання гідрофобної капринової кислоти для вилучення ртуті (II) у міцелярну фазу НПАВ. З літератури відомо, що у лужному середовищі аніони карбонових кислот перешкоджають фазовому розшаруванню у розчинах НПАВ. Для уникнення такого впливу міцелярну екстракцію металу проводили у присутності гідротропних домішок октиламіну [2].

Як видно з рисунку, у присутності капринової кислоти та октиламіну в інтервалі рН 8-10 ртуть (II) кількісно вилучається у фазу НПАВ Triton X-114, крива 1. Слід відмітити, що максимальне значення R (≈97%)

спостерігається при використанні неіонного препарату з низькою температурою помутніння. Так, неіонна ПАВ Triton X-114 характеризується низькими значеннями  $T_p \approx 20-22^\circ\text{C}$ . Слід відмітити, що використання в якості НПАВ Triton X-100 ( $T_p \approx 65^\circ\text{C}$ ) призводить лише до часткового вилучення металу у мицелярну фазу, рисунок, крива 2. При цьому максимальне значення ступеню вилучення не перевищує 55%. Низький ступінь вилучення металу може бути обумовлений малою стійкістю карбоксилатних комплексів, а також гідролізом металу при нагріванні розчинів до температури помутніння.

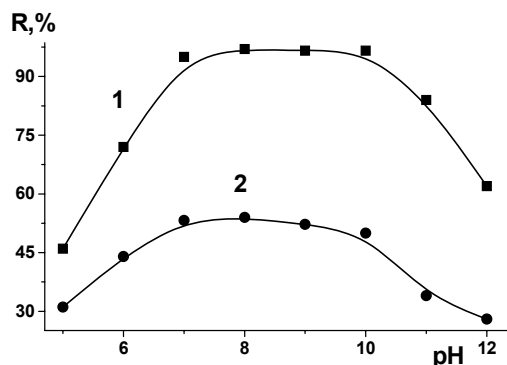


Рис. Вплив кислотності на ступінь вилучення Hg (II) в мицелярну фазу Triton X-114 (1) та Triton X-100 (2) у присутності капринової кислоти та октиламіну.

$C_{\text{Hg}}=20 \text{ мкг/дм}^3$ ,  $C_{\text{HА}}=0,01 \text{ моль/дм}^3$ ,  
 $C_{\text{Am}}=0,01 \text{ моль/дм}^3$ ,  $C_{\text{НПАВ}}=2\%$

З урахуванням отриманих даних було розроблено методику неполуменового атомно-абсорбційного визначення ртуті в природній воді з попереднім мицелярно-екстракційним концентруванням в мицелярну фазу НПАВ. Для усунення заважаючого впливу природних комплексантів – гумінових та фульво кислот, підкислену до pH 1–2 пробу води піддавали ультразвуковому опроміненню. Заважаючого впливу карбонат-іонів, які утворюють з октиламіном, при аналізі водопровідної води, позбувалися кип'ятінням підкисленої до pH 1,5–2 проби води протягом 15 хв.

**Методика атомно-абсорбційного визначення ртуті 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 окти-

ламіну і перемішували до повного розчинення реагентів. За допомогою розчину азотної кислоти встановлювали pH системи 9,0. Отриманий розчин нагрівали на водяній бані до температури помутніння ( $\approx 20^\circ\text{C}$ ) і витримували при цій температурі протягом 20 хв до повного розшарування фаз. Після охолодження водну фазу відділяли декантацією, а мицелярну фазу ( $V_{\text{мф}}=1 \text{ мл}$ ) розбавляли дистильованою водою до 10 мл добавляли відновник ( $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) та декілька крапель олеїнової кислоти, яка виконує роль піногасію, і проводили атомно-абсорбційне визначення ртуті. 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 ртуті з концентрацією  $6,2 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л}$  і доводили до мітки  $\approx 20\%$ -ним розчином Triton X-114, що відповідає концентрації НПАВ в екстракті після розведення.

**Висновки.** Вивчено мицелярну екстракцію ртуті з карбоновими кислотами у фазі неіонних ПАВ Triton X-100 та Triton X-114 при температурі помутніння. Встановлено оптимальні умови мицелярно-екстракційного вилучення металу. Розроблено методику атомно-абсорбційного визначення ртуті в природних водах з попереднім мицелярно-екстракційним концентруванням в присутності капринової кислоти та октиламіну.

1. Гладышев В.П., Левицкая С.М., Филиппова Л.М. Аналитическая химия ртути. М., 1974. 2. Дорошук В.А. // Автореф. дис. канд. хим. наук. Киев. – 2003. 3. 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. 4. ДСанПіН 383 Вода питна. Гігієнічні вимоги до якості води централізованого господарсько-питного водопостачання. 5. Куличенко С.А., Дорошук В.А., Ищенко В.Б. Мицелярно-экстракционное концентрирование свинца фазами неионных ПАВ при температуре помутнения // Химия и технология воды. – 2002. – Т. 24, №3. – С. 248–256. 6. Куличенко С.А., Дорошук В.А. Атомно-абсорбционное определение цинка с предварительным мицелярно-экстракционным концентрированием фазами неионных ПАВ // Журн. аналит. хим. – 2003. – Т. 58, №6. – С. 586–590. 7. Москвин Л.Н., Царицына Л.Г. Методы разделения и концентрирования в аналитической химии. – Л.: Химия, 1991. – 256 с. 8. Штыков С.Н. Химический анализ в нанореакторах: основные понятия и применение // Журн. аналит. химии. – 2002. – 57, №10. – С. 1018–1028. 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. – 24, №2. – P. 133–177. 10. 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. 11. Quina F.H., Hinze W.L. Surfactant-mediated cloud point extractions: an environmentally benign alternative separation approach // Ind. Eng. Chem. Res. – 1999. – 38, №11. – P. 4150–4168.

Надійшла до редколегії 09.10.09

УДК 547.785.5+547.75+541.67+535.343.2

Н. Коваленко, канд. хім. наук, Ю. Воловенко, д-р хім. наук

## ПРАКТИЧНЕ ЗАСТОСУВАННЯ ДЕЯКИХ КОНДЕНСОВАНИХ ІМІДАЗОЛІВ

*Досліджено застосування похідних конденсованих імідазолів в клінічній практиці. Висвітлено направленість біологічної активності в залежності від структури та положення замісників в лікувальних препаратах на основі імідазопіридину.*

*The application of condensed imidazoles derivatives in the clinical practice and their biological activity were investigated. Dependence of the biological activity orientation from the structure and position of substituents in drugs based on was shown imidazopyridine.*

Серед конденсованих імідазолів особливу увагу хіміків привертають імідазо[1,2-а]піридини, імідазо[1,2-а]піримідини та імідазо[2,1-б]тіазоли, які демонструють широкий спектр біологічної активності. Наприклад, серед імідазо[1,2-а]піридинів є три препарати, які увійшли до клінічної практики в Європі. Усі три пригнічують ЦНС.

Це периферійний міорелаксant фазадиній бромід [3] та два гіпнотики: золпідем та алпідем [14].

Було знайдено, що сполукам цього типу притаманна антифлогістична, антипіретична та анальгетична дія, характерний ефективний вплив на серцево-судинну систему з виявленням кардіотонічного, ан-

тиаритмічного та гіпотензивного компонентів. Деякі з наведених препаратів були запропоновані для лікування виразки шлунку.

Аналоги золпідему – імідазо[1,2-а]піридини, що мають загальну формулу 1 (окремий випадок – сполука 2) (Табл. 1) протестовані на спорідненість до бензодіазепінових рецепторів [14, 15, 20]. Виявилося, що введення в шосте положення біциклу такого замісника, як метокси- чи нітрогрупа, приводить до помітної спорідненості до периферійних рецепторів порівняно з центральними, а при введенні замісника в шосте та додатково у восьме положення (сполука 3) (Табл. 1) ця тенденція виявляється яскравіше:

При вивченні впливу заміщених у восьмому положенні сполук на прикладі залежності структура – афінність, структура – селективність з'ясовано, що важливим є присутність ліпофільної групи (типу атома Cl) у л-положенні бензенового циклу. Іншим важливим фактором указаних взаємодій є ліпофільні якості оточення амідного атома Нітрогену. Мається на увазі кількість атомів і довжина алкільного ланцюга в аміді. Більш ліпофільний замісник дає поліпшені характеристики афінності й селективності. Цікавою виявилась роль геометрії цієї сполуки: у випадку знаходження карбонільного замісника у площині молекули зростає афінність до периферійних рецепторів, а його вихід із площини веде до зміщення дії на центральну нервову систему.

Якщо замісник, який знаходиться у третьому положенні, перенести в шосте, а в друге та третє положення ввести метильні групи, то такі сполуки змінюють фармакологічний профіль дії й виявляють схильність до загоювання та зменшення ймовірності повторного виникнення виразок, поліпшення гастропротекторних властивостей, зменшення токсичності [21–24].

Два типи біологічної активності – зменшення шлункової секреції за рахунок збільшення шару слизу як захистної оболонки шлунку і цитопротекторних якостей препаратів – було знайдено у сполук 4, (Табл. 1) які мали ацетонітрильний залишок у третьому положенні [25]. Причому розгалуження замісника у другому положенні, а саме введення ізопропільного залишку погіршує антисекреторні властивості, а введення у те ж саме положення трифлуорометильної групи збільшує ще й цитопротекторну активність:

Уведення у восьме положення бензенового кільця з о- $\text{F}$ ; л- $\text{Cl}$ ; л- $\text{F}$ -замісниками не змінює типу і рівня активності, а введення електродонорних замісників їх знижує. Заміна у восьмому положенні замісника на 3-тієнілметокси групу не змінює біологічної активності (порівняно з  $-\text{OCH}_2\text{Ph}$ ). При заміні атома Оксигену бензилоксигрупи на атом Нітрогену активність майже не змінюється, а заміна атома Оксигену на атом Сульфору ( $\text{OCH}_2\text{Ph} \rightarrow -\text{SCH}_2\text{Ph}$ ) дає сполуки, що пригнічують антисекреторну дію, а наступні заміни  $\text{O} \rightarrow \text{SO}$  або  $\text{O} \rightarrow \text{SO}_2$  зовсім нівелюють її. Збільшення або зменшення числа  $-\text{CH}_2-$ ланок приводить до зниження біологічної активності. Переміщення  $-\text{OCH}_2\text{Ph}$ -замісника у сьоме або п'яте положення показали активність на мишах, а на собаках – тільки при введенні замісника у п'яте положення. Ряд експериментів довів, що введення інгібіторів "протонної помпи" шлунку поліпшує стан хворого, зменшує кількість випадків повторного виникнення виразок, покращує гастропротекторні властивості,

показує зменшення токсичності у кишковому тракті [22, 23, 24]. Інгібітори кислотної секреції 5 [26] і 6 [15] (Табл. 1) запатентовано як лікарські засоби проти виразки шлунку:

Похідні дибромімідазо[1,2-а]піримідинів, які мають тіоетерний ланцюг, можуть бути використані як противірусні агенти [16] (Табл. 1). Шість (наведені у формулі 7) (Табл. 1) з 33 сполук виявили специфічну активність як агоністи цитомегаловірусу й вірусу оперізувального лишая [9]:

2,6-Дихлорозаміщені та 2,6,7-трихлорімідазо[1,2-а]піридини виявили противірусну дію, причому дихлорозаміщені показали вищу токсичність до цитомегаловірусу (HCMV) [13]. Результатом впливу замісника у другому положенні у імідазо[1,2-а]піридину (8) (Табл. 1) вважають появу антивірусної (HCMV)-дії [17]:

Сполуки 9 (Табл. 1) мають структурну схожість з антивірусним препаратом енвіроксимом і в скринінзі продемонстрували широкий діапазон активності проти 80 типів риноадено- та ентеровірусів [11]:

Сполуки загальної формули 10 (Табл. 1) ( $\text{R} = 4'\text{-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4$ ,  $\text{R}^1 = 4'\text{-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4$ , усі інші  $\text{R} = \text{H}$ ) і ( $\text{R}^1 = \text{CH}_3$ ,  $\text{CO}_2\text{H}$ ,  $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ ;  $\text{R}^2 = \text{H}$ ,  $\text{CO}_2\text{H}$ ;  $\text{R}^3 = \text{R}^4 = \text{R}^5 = \text{R}^6 = \text{H}$ ,  $\text{CH}_3$ ), було перевірено на протизапальну, жарознижувальну, анальгетичну, протиревматичну дію на щурах. Сполука з  $\text{R}^1 = \text{CO}_2\text{H}$ ;  $\text{R}^2 = \text{R}^4 = \text{R}^5 = \text{R}^6 = \text{H}$ ;  $\text{R}^3 = \text{CH}_3$  виявила найширший діапазон біологічної активності за загальними тестами в цілому [1, 2, 4, 11, 27].

Серед великої кількості досліджених на ту ж саму біологічну активність сполук, які виключно мали у третьому положенні карбоксильний замісник, найкращі якості виявила сполука 11 (Табл. 1) [6,10,19].

Синтезовано понад сорок аналогів відомого периферійного міорелаксанту фазадиній диброміду, що мають загальну формулу 12 (похідні імідазо[1,2-а]піридину) (Табл. 1). Серед них бромована по третьому положенню бісіль виявляє високу біологічну активність [6, 10].

Похідні імідазо[1,2-а]піридину, які мали по другому положенню ціанометильний замісник, виявили навіть вищу міорелаксантну дію на трахеї, ніж теофілін, а всі інші – помірну дію з блокування ізоферменту IV-ого типу фосфородієстерази (PDE) [10, 19].

Похідні імідазо[1,2-а]піразину загального вигляду 13 (Табл. 1) виявили якості ізотропних агентів (змінюють силу м'язового скорочення) [5]. У випадку, коли  $\text{R} =$  імідазол, біологічна активність найвища, але у концентраціях більших, ніж 10 мл/л.

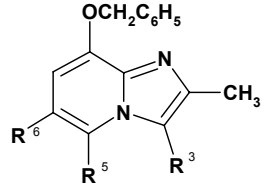
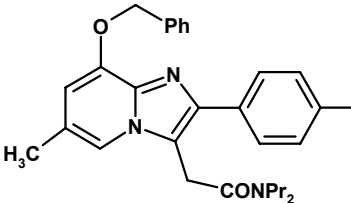
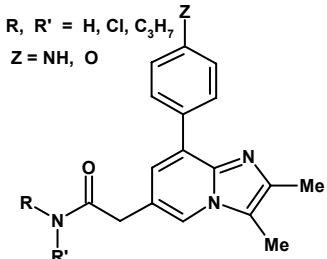
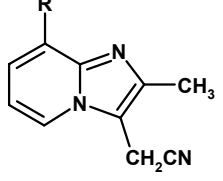
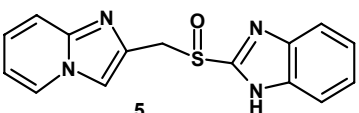
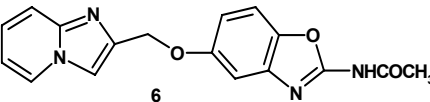
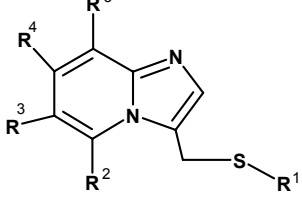
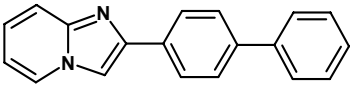
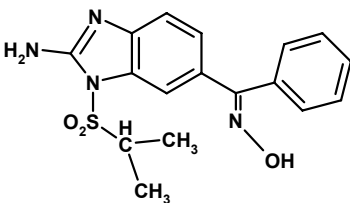
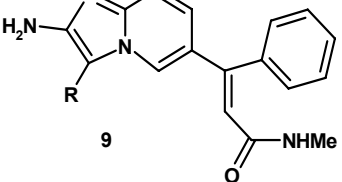
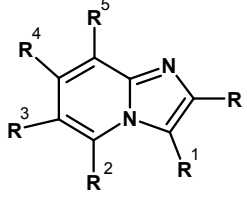
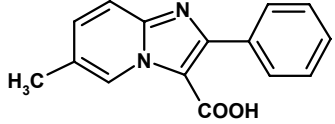
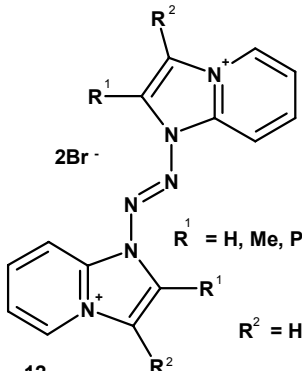
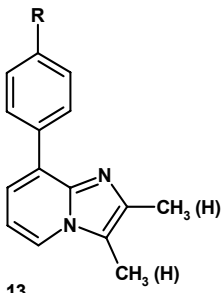
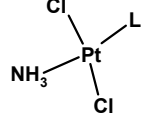
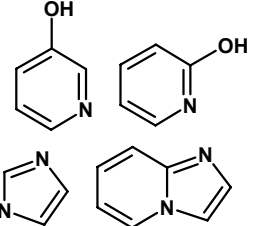
На культурі *Trichinella* широкий спектр антибактеріальної та антигельмінтної дії виявляють похідні імідазо[1,2-а]піридину [7, 8].

Платинові комплекси, в яких як ліганд виступає молекула імідазо[1,2-а]піридину, виявляють цитопротекторні та протипухлинні властивості [8], а в комплексі з  $\text{PtL}(\text{NH}_3)\text{Cl}_2$  (14), (Табл. 1) де  $\text{L} = 2$ -гідроксипіридин, 3-гідроксипіридин, імідазол або імідазо[1,2-а]піридин виявляють значну протиракову активність проти клітин YH9 YH10 YH11 і YH12 відповідно. Імідазо[1,2-а]піридин (15) в комплексі з  $\text{PtL}(\text{NH}_3)\text{Cl}_2$  (14) (Табл. 1) виявився значно активнішим, ніж цисплатин (до якого стійкий рак яєчника A2780(cis R)) [12]:

Перегляд бази даних довідника Негвер [18] показав такі цінні для застосування похідні імідазо[1,2-а]піридину та імідазо[1,2-а]піримідину (Табл. 2).

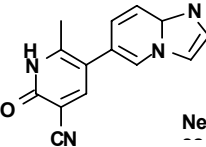
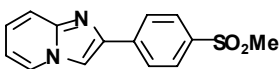
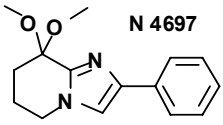
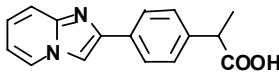
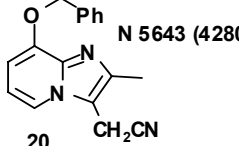
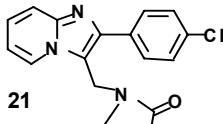
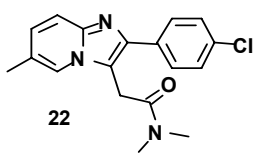
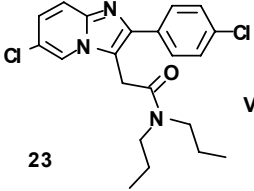
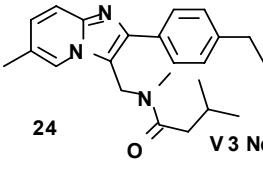
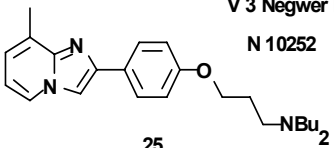
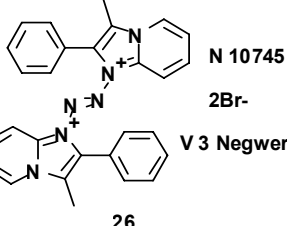
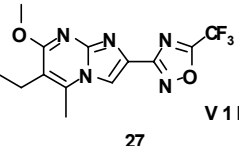
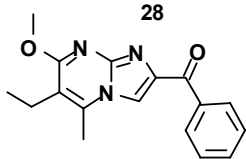
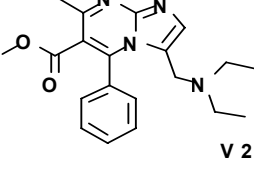
Таблиця 1

Досліджені структури похідних конденсованих імідазолів

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |                                                                                                                                                                                |                                                                                                                                                                                                                         |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|  <p>1</p> <p><math>R_6, R_5, R_3 = H, CH_3, COOH</math></p>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |  <p>2</p>                                                                                     |  <p><math>R, R' = H, Cl, C_3H_7</math><br/><math>Z = NH, O</math></p>                                                                |
|  <p>4</p> <p><math>R = OCH_2Ar, OCH_2SC_4H_4, NHCH_2Ph</math></p>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |  <p>5</p>                                                                                     |  <p>6</p>                                                                                                                            |
|  <p>7</p> <p>a) <math>R^1 = CH_2C_6H_5, R^2 = H, R^3 = H, R^4 = H, R^5 = CH_3</math><br/>b) <math>R^1 = CH_2CH_3, R^2 = H, R^3 = H, R^4 = H, R^5 = CH_3</math><br/>c) <math>R^1 = CH_2C_6H_5, R^2 = H, R^3 = Br, R^4 = CH_3, R^5 = Br</math><br/>d) <math>R^1 = CH_2CH_2OH, R^2 = H, R^3 = H, R^4 = H, R^5 = CH_3</math><br/>e) <math>R^1 = CH_2C_6H_5, R^2 = CH_3, R^3 = Br, R^4 = CH_3, R^5 = Br</math><br/>f) <math>R^1 = CH_2CH_2CH_2OH, R^2 = H, R^3 = CF_3, R^4 = H, R^5 = Cl</math></p> |  <p>8</p>                                                                                    |  <p>Енвіроксин</p>                                                                                                                  |
|  <p>9</p> <p><math>R = H, I, Ar, i-PrS, i-PrSO_2</math></p> <p>E-ізомер</p>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |  <p>10</p> <p><math>R^1 = CH_3, CO_2H, CH_2CO_2H</math><br/><math>R^2 = H, CO_2H</math></p> |  <p>11</p>                                                                                                                         |
|  <p>12</p> <p><math>R^1 = H, Me, Ph, p-BrC_6H_4</math><br/><math>R^2 = H, Me, Ph, Br</math></p>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |  <p>13</p> <p><math>R = H, NH_2, OH, OC_2H_5, NH_2COCH_3, NH_2SO_2CH_3</math></p>           |  <p>14</p> <p><math>L =</math></p>  <p>15</p> |

Таблиця 2

Структури похідних конденсованих імідазолів за базою даних довідника Негвер

|                                                                                                                                                               |                                                                                                                                                                                                           |                                                                                                                                                                 |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|  <p>N 3760<br/>Negwer P. ---<br/>16<br/>кардіотонік (копринон)</p>           |  <p>N 3811 (3032)<br/>Negwer P. 837<br/>17<br/>проти виразки (гастромідин, мутіл)</p>                                    |  <p>N 4697<br/>18<br/>імуномодулятор (оксомізол)</p>                         |
|  <p>N 5026 (3878)<br/>19<br/>V 2 Negwer P. 1110<br/>анальгетик (антопен)</p> |  <p>N 5643 (4280)<br/>20<br/>V 2 Negwer P.<br/>проти виразки, цитостатик,<br/>гастропротектор Sch 28080</p>              |  <p>N 6976<br/>21<br/>V 2 Negwer P. 1574<br/>транквілізатор (саарипідем)</p> |
|  <p>N 8755<br/>22<br/>V 2 Negwer P. 7070<br/>гіпнотик (золпідем)</p>         |  <p>N 8304 (8813)<br/>23<br/>V 2 Negwer P. 1895<br/>транквілізатор (алпідем)</p>                                         |  <p>N 9562<br/>24<br/>V 3 Negwer P. 2209<br/>анестетик (нікопідем)</p>       |
|  <p>V 3 Negwer P. 2384<br/>N 10252<br/>25<br/>анестетик Rwj 20085</p>      |  <p>N 10745 (7634)<br/>2Br-<br/>26<br/>V 3 Negwer P. 2508<br/>мускульний релаксant<br/>(фазадиній бромід)</p>          |  <p>N 3464<br/>27<br/>V 1 Negwer P. 756<br/>транквілізатор (фазиплон)</p>  |
|  <p>N 5725<br/>28<br/>V 2 Negwer P.<br/>транквілізатор (диксаплон)</p>     |  <p>N 7879<br/>29<br/>V 2 Negwer P. 1794<br/>коронарно-судинорозширювальний засіб<br/>V-19638 (антагоніст кальцію)</p> |                                                                                                                                                                 |

1. Abignente E. Imidazo[1,2-a]pyridine and analogs with antiinflammatory activity // J. General Review. – 1990. – Vol. 18. – P. 193–214.  
2. Abignente E., Arena F., Luraschi E. Heterocyclic antiinflammatory agents: imidazo[1,2-a]pyridines // Rendiconti e Atti della Accademia di Scienze Mediche e Chirurgiche. – 1985. – Vol. 139. – P. 313–316.  
3. Bolgar L., Brittain R., Jack D., et al. Short-lasting, competitive neuromuscular blo-cking activity in a series of azobis-aryl-imidazo[1,2-a]pyridinium dihalides // Nature. – 1972. – Vol. 238. – P. 354–355.  
4. Burjeki S., Modzewska W., Zepach M. Syntheses of 2-[m-Aminophenyl]-5,6,7,8-tetrahydroimidazo[1,2-a]pyridine and 2-[m-Aminophenyl]-7-methylimidazo[1,2-a]pyridine // Roczn. Chem. – 1974. – Vol. 48. – P. 1595–1598.  
5. Davey D., Erhardt P., Lumma W. et al. Cardiotonic Agents. 1. Nonel 8-Aryl-Substituted Imidazo[1,2-a]- and -[1,5-a]pyridines and Imidazo[1,5-a]pyridinones as Potential Positive Inotropic Agents // J. Med. Chem. – 1987. – Vol. 30. – P. 1337–1342.  
6. Di Chiacchio A., Rimoli M., Anallone L. Research on Heterocyclic Compounds: Part 40. 2-Phenylimidazo[1,2-a]pyridine-3-carboxylic acid derivatives. Synthesis and antiinflammatory activity // Arch. Pharm. (Weinheim, Ger.). – 1998. – Vol. 331, No 9. – P. 273–278.  
7. Grassly G., Teulade J., Chapat J. et al. Utilization of Q.S.A.R. multidimensional analysis methods. I. Application to multiple biological responses // Eur. J. Med. Chem. – 1982. – Vol. 17, No 2. – P. 109–115.  
8. Gong J., Xu Y., Yu J. et al. Experimental studies on therapeutic efficacy of six benzimidazole

derivatives against *Trichinella spiralis* in mice // Yiyao Gongye. – 1986. – Vol. 17, No 10. – P. 457–459.  
9. Gueffier A., Lhassani M., Elhakmaoui A. et al. Synthesis of Acyclo-C-nucleosides in the Imidazo[1,2-a]pyridine and Pyrimidine Series as Antiviral Agents // J. Med. Chem. – 1996. – Vol. 39. – P. 2856–2859.  
10. Glover E., Yorke M. Cyclic Quaternary Ammonium Salts. Part IX. 1,1'-Azoimidazo[1,2-a]pyridinium Salts // J. Chem. Soc., (C). – 1971. – P. 3280–3285.  
11. Hamdouchi Ch., de Blas J., del Prado P. et al. 2-Amino-3-substituted-6-[(E)-1-phenyl-2-(N-methylcarbamoyl)vinyl]imidazo[1,2-a]pyridines as a Novel Class of Inhibitors of Human Rhinovirus: Stereospecific Synthesis and Antiviral Activity // J. Med. Chem. – 1999. – Vol. 42. – P. 50–59.  
12. Huq F., Daghriri H., Yu Jun Q. et al. Studies on the synthesis and characterization of four trans-planaramineplatinum (II) complexes of the form trans-PtL(NH3)2Cl2 where L = 2-hydroxypyridine, 3-hydroxypyridine, imidazole, and imidazo[1,2-alpha]pyridine // Eur. J. Med. Chem. – 2004. – Vol. 39, No 8. – P. 691–697.  
13. John W., Alaa M., John D. et al. Design and synthesis of acyclic nucleoside analogs with chlorinated imidazo[1,2-a]pyridine bases // Nucleosides, nucleotides nucleic acids. – 2003. – Vol. 22, No 10. – P. 1907–1917.  
14. Langer S., Arbilla S., Benavides J., Scatton B. Zolpidem and alpidem: two imidazopyridines with selectivity for 1- and 3-receptor subtypes // Advances in Biochem. Psychopharmacology – 1990. – Vol. 46. – P. 61–72.  
15. Lange J., Karolak-Wojciechowska J., Wejroch K. et al. A structure-activity relationship study of the affinity of

selected imidazo[1,2-a] pyridine derivatives, congeners of zolpidem, for the omega 1-subtype of the benzodiazepine receptor // *Acta Poloniae Pharmaceutica*. – 2001. – Vol. 58, No 1. – P. 43–52. 16. Mavel S., Jean Louis R., Galtier Ch. et al. Synthesis of imidazo[1,2-a]pyridine derivatives as antiviral agents // *Arzneimittel-Forschung*. – 2001. – Vol. 51, No 4. – P. 304–309. 17. Mavel S., Renou J., Galtier Ch. et al. Influence of 2-substituent on the activity of imidazo[1,2-a] pyridine derivatives against human cytomegalovirus // *Bioorganic Med. Chem.* – 2002. – Vol. 10, No 4. – P. 941–946. 18. Negwer M. *Organic-chemical drugs and their synonyms*. New York.

Akademie Verlag. VCH Publishers, 1994. – Vol. 1–7. 19. Vitse O., Laurent F., Pocock T. et al. New imidazo[1,2-a]pyrazine derivatives with bronchodilatory and cyclic nucleotide phosphodiesterase inhibitory activities // *Bioorg. Med. Chem.* – 1999. – Vol. 7, No 6. – P. 1059–1065. 20. Пат. Изр., WO 2003086352. 2003. 21. Пат. Швеция, WO 2005041961. 2005. 22. Пат. Герм., WO 2004-EP50138. 2004. 23. Пат. США, 631782. 2005. 24. Пат. США, WO 2000-US2524. 2000. 25. Пат. США, 4,450,164. 1984. 26. Пат. США, 897,687. 1987. 27. Пат. США, 118,615. 2001.

Надійшла до редколегії 28.10.08

УДК 546.185

І. Затовський, канд. хім. наук

## КОНДЕНСОВАНІ ФОСФАТИ ТИТАНУ У РОЗПЛАВАХ ПОЛІФОСФОРНИХ КИСЛОТ

*Досліджено закономірності утворення фосфатів титану в розплавах поліфосфорних кислот для систем типу  $Ti-P_2O_5-H_2O$ ,  $Ti_2O_3-P_2O_5-H_2O$ ,  $TiN-P_2O_5-H_2O$  та в присутності оксидів лужних металів (літію, натрію, калію). Встановлено особливості кристалізації фосфатів складів  $Ti(PO_3)_3$  і  $TiP_2O_7$ . Виявлено високу стабільність титану (III) в розплавах поліфосфорних кислот за температур 350–600 °C. Розроблено препаративні методики синтезу  $Ti(PO_3)_3$ . Для метафосфату титану (III) охарактеризовані електронні, інфрачервоні та ЕПР-спектри. За даними диференціально-термічного аналізу з'ясовано схему термічного розкладу  $Ti(PO_3)_3$  на повітрі.*

*Phase relationships in the polyphosphate acids- containing melted systems of  $Ti-P_2O_5-H_2O$ ,  $Ti_2O_3-P_2O_5-H_2O$ ,  $TiN-P_2O_5-H_2O$  and with presents of alkali oxides (lithium, sodium and potassium) were investigated. Conditions of  $Ti(PO_3)_3$  and  $TiP_2O_7$  crystallization were identified. High stability of Ti (III) in melts of polyphosphate acids for temperature range of 350–600 °C was shown. Suitable pathway of  $Ti(PO_3)_3$  preparation was proposed. UV/VIS, FTIR and EPR spectra of titanium (III) metaphosphate were discussed. The scheme of thermal decomposition of latter compound was determined on the basis of DTA data.*

**Вступ.** Одержання конденсованих фосфатів з розплавів поліфосфорних кислот має ряд переваг у порівнянні з синтезом у гідротермальних умовах, розплавної кристалізації чи твердофазною взаємодією. Основним з них є відносно невисокі температури утворення та вирощування кристалів окремих сполук, зокрема кислих фосфатів, які знаходять практичне застосування. При введенні у розплав типу  $H_2O-P_2O_5$  оксидів металів можуть бути отримані фосфати різних складів від орто- до ультрофосфатів, причому ступінь конденсації фосфатного аніону в них, як правило, зростає з підвищенням температури [5,7]. Закономірності утворення сполук у розплавах поліфосфорних кислот продовжують вивчатися з метою розробки простих та економічно рентабельних методів синтезу фосфатів.

**Об'єкти та методи їх дослідження.** Систематичних досліджень утворення конденсованих фосфатів титану в розплавах поліфосфорних кислот проведено не було. У цій роботі розглянуто взаємодію металічного титану, оксиду титану (III) та нітриду титану з поліфосфорними кислотами та розплавами типу  $M'_2O-P_2O_5-H_2O$  ( $M'$  – Li, Na, K) в широкому температурному інтервалі.

Як вихідні речовини були використані реагенти наступних кваліфікацій чистоти:  $H_3PO_4$  ("ч. д. а."),  $Li_2CO_3$  ("ч. д. а."),  $Na_2CO_3$  ("ч. д. а."),  $K_2CO_3$  ("ч. д. а."), порошок титан ("ч. д. а."),  $TiO_2$  ("о. с. ч."),  $TiN$  ("ч."). Оксид титану (III) отримано спіканням перетертої спресованої еквімолярної суміші порошку металічного титану та  $TiO_2$  протягом 2 годин при 1600 °C у вакуумі [4].

Процеси утворення фосфатів титану у розплавах поліфосфорних кислот досліджували за наступною методикою: суспензії  $TiN$  або  $Ti_2O_3$  у фосфорній кислоті нагрівали у порцелянових тиглях до певної температури (в інтервалі 180–700 °C) та витримували в ізотермічних умовах до встановлення рівноваги між твердими фазами та розплавом. Аналогічним чином проводили взаємодію у системах  $M'_2O-P_2O_5-H_2O$  ( $M'$  – Li, Na, K), попередньо розчинивши певну кількість карбонату лужного металу у  $H_3PO_4$ . Якщо вихідним компонентом взаємодії був порошок металічного титану, то спочатку його розчиняли у фосфорній кислоті (при 70 °C). Одержаний темно-фіолковий розчин зберігали у атмосфері аргону, а додаткові компоненти вводили безпосередньо перед нагріванням. Одержані кристалічні фази після

охолодження відмивали від розплаву гарячою водою та висушували на повітрі.

Варіації складів вихідних компонентів відповідали інтервалам співвідношень  $Ti/P$  від 0,08 до 0,20 та  $M'/P = 0-0,35$ .

Вміст титану та фосфору в одержаних фазах визначали відповідно фотометрично (спектрофотометр КФК-2МП) та гравіметрично згідно до методик [2]. Наявність лужного металу виявляли методом полум'яної фотометрії (фотометр ФПЛ-1). Фазовий склад встановлювали за допомогою рентгенофазового аналізу (дифрактометр ДРОН-3.0, CuKa-випромінювання з  $\lambda=1,54178$  Å, кутовий інтервал  $2\theta = 9-70^\circ$ ). Електронні спектри дифузного відбиття записано на спектрофотометрі Specord M40 в частотному інтервалі 11000–30000  $cm^{-1}$ , а спектри електронного парамагнітного резонансу – на спектрометрі "PS100.X" при температурах 295 та 77 К. Диференціально-термічний аналіз проведено на дериватографі "Q-1500"квazi" у квазістаціонарному режимі в температурному інтервалі 20–1000 °C (нагрівання 5 °/хв.). Інфрачервоні спектри записано на спектрофотометрі FTIR Nexus 470 в таблетках KBr у діапазоні частот 400–4000  $cm^{-1}$ .

**Результати та їх обговорення.** У досліджених системах виявлено кристалізацію двох сполук: метафосфату титану (III)  $Ti(PO_3)_3$  та дифосфату  $TiP_2O_7$ . На утворення тієї чи іншої сполуки в першу чергу має вплив температура та час проведення взаємодії, а не природа вихідного титанвмісного прекурсору (метал, оксид, нірид). При цьому в інтервалі температур 200–350 °C спостерігається окиснення тривалентного титану у розплаві та, як результат, формування дифосфату  $TiP_2O_7$ . Натомість при більш високих температурах (350–620 °C) стабілізується тривалентний титан та утворюється  $Ti(PO_3)_3$ . За температур вище 650 °C спостерігається інтенсивна втрата системами фосфорного ангіриду (сублімація  $P_2O_5$ ). Внаслідок різкої зміни типу середовища метафосфат титану розкладається та на повітрі утворюється  $TiP_2O_7$ . У таблиці наведено склади вихідних систем та умов проведення взаємодії. Встановлено, що для всіх системах отримання чистого  $Ti(PO_3)_3$  можливе лише за умови швидкого підйому температури вище 350 °C. У випадку повільного нагрівання (менше 80 °/год.) може бути одержана лише суміш  $Ti(PO_3)_3$  та  $TiP_2O_7$ . При цьому частка дифосфату титану зростає із зменшенням швидкості нагрівання.

У системах типу  $M^I_2O-M^{III}_2O_3-P_2O_5-H_2O$  ( $M^I$  – лужний метал) очікуваними продуктами взаємодії можуть бути, як прості, так і подвійні або кислі фосфати, наприклад  $M^I M^{III} P_2O_7$ ,  $M^I M^{III} (H_2P_2O_7)_2$ ,  $M^I M^{III} (H_2P_2O_7)_2$ ,  $M^I M^{III} (PO_3)_4$  та ін. [5,7]. Однак, для тривалентного титану у досліджених інтервалах співвідношень компонентів не вдалося виділити сполук зазначених складів. В той же час виявлено, що присутність лужного металу у розплавах поліфосфорних кислот

сприяє стабілізації титану (III). Так, при співвідношеннях  $M^I/P = 0,15-0,30$  чистий  $Ti(PO_3)_3$  формується вже при 330–390 °С, а за значень  $M^I/P \geq 0,25$  помітно розширюється і верхня температурна межа окиснення титану (III) у розплаві аж до 700 °С. У інтервалі температур 300–330 °С частка дифосфату титану у суміші  $Ti(PO_3)_3 + TiP_2O_7$  зменшується при переході від калій- до літійвмісних систем.

Таблиця

Закономірності утворення фосфатів титану у розплавах поліфосфорних кислот

| Тип системи                                                                                                 | Ti/P (M <sup>I</sup> /P) | Швидкість нагрівання °/год. | Темп. інтервал утворення, °С | Час встановлення рівноваги, год. | Склад одержаного продукту                                                    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------|-----------------------------|------------------------------|----------------------------------|------------------------------------------------------------------------------|
| TiN-<br>P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -H <sub>2</sub> O                                                     | 0,1-0,2                  | 50                          | 200-350                      | 40                               | TiP <sub>2</sub> O <sub>7</sub>                                              |
|                                                                                                             | 0,1-0,15                 | 20                          | 350-450                      | 20                               | TiP <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (містить Ti(PO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) |
|                                                                                                             | 0,1-0,15                 | 250                         | 350-620                      | 15                               | Ti(PO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (містить TiN)                              |
|                                                                                                             | 0,1-0,15                 | 200                         | 700                          | 5                                | TiP <sub>2</sub> O <sub>7</sub>                                              |
| Ti(чиTi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )-<br>P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -H <sub>2</sub> O                   | 0,08-0,15                | 50                          | 200-350                      | 20                               | TiP <sub>2</sub> O <sub>7</sub>                                              |
|                                                                                                             | 0,08-0,15                | 250                         | 350-620                      | 5                                | Ti(PO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (містить TiP <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) |
|                                                                                                             | 0,08-0,12                | 200                         | 700                          | 5                                | TiP <sub>2</sub> O <sub>7</sub>                                              |
| Li <sub>2</sub> O-Ti(чиTi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )-<br>P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -H <sub>2</sub> O | 0,08-0,12 (0-0,12)       | 100                         | 340-400                      | 10                               | Ti(PO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (містить TiP <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) |
|                                                                                                             | 0,08-0,12 (0,15-0,30)    | 150                         | 330-600                      | 6                                | Ti(PO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>                                            |
|                                                                                                             | 0,08-0,12 (0-0,15)       | 100                         | 340-400                      | 8                                | Ti(PO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (містить TiP <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) |
| Na <sub>2</sub> O-Ti(чиTi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )-<br>P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -H <sub>2</sub> O | 0,08-0,12 (0-0,15)       | 100                         | 340-400                      | 8                                | Ti(PO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (містить TiP <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) |
|                                                                                                             | 0,08-0,12 (0,15-0,30)    | 250                         | 350-600                      | 6                                | Ti(PO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>                                            |
| K <sub>2</sub> O-Ti(чиTi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )-<br>P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -H <sub>2</sub> O  | 0,08-0,12 (0-0,15)       | 100                         | 340-400                      | 8                                | Ti(PO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (містить TiP <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) |
|                                                                                                             | 0,08-0,12 (0,15-0,30)    | 250                         | 390-600                      | 6                                | Ti(PO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>                                            |

Проведені дослідження закономірностей утворення фосфатів титану у розплавах поліфосфатних кислот дозволили розробити прості препаративні методики отримання метафосфату титану (III). Наприклад, синтез  $Ti(PO_3)_3$  може бути здійснений наступним чином:

1) 4 гр. порошку металічного титану розчиняють при 70 °С в 60 мл 85% фосфатної кислоти (реакція супроводжується інтенсивним виділенням водню). Одержаний темно-фіолковий розчин переносять у порцеляновий тигель, який поміщають у піч розігріту до 150 °С. Температуру піднімають за 15 хв. до 350 °С, а потім за 1 год. до 500 °С. Витримують в ізотермічних умовах 2 год. та після охолодження відмивають кристали  $Ti(PO_3)_3$  від розплаву гарячою дистильованою водою. Вихід 15 гр. (63% теор.).

2) Розчиняють 9 гр.  $Li_2CO_3$  в 60 мл 85%-ої  $H_3PO_4$ , переносять в порцеляновий тигель та при перемішуванні додають 6 гр. дрібнодисперсного  $Ti_2O_3$ . Нагрівають у печі спочатку за 1 год. до 400 °С, потім підвищують температуру до 450 °С за 2 год. і витримують за даних умов ще протягом 2 год. Після охолодження кристали  $Ti(PO_3)_3$  відмивають дистильованою водою. Вихід 17,1 гр. (72% теор.).

Одержаний за наведеними методиками  $Ti(PO_3)_3$  є яскраво-блакитним полікристалічним порошком. Під мікроскопом кристали мають голчастий (друзи) або тетраедричний габітус. За даними порошкової рентгенографії встановлено, що отриманий метафосфат титану (III) кристалізується в моноклінній сингонії (пр. гр. Сс) та є ізоструктурним до ряду метафосфатів тривалентних металів  $M^{III}(PO_3)_3$  ( $M^{III}$  – Al, Sc, Cr, V) [8,9]. Розраховані параметри кристалічної ґратки для  $Ti(PO_3)_3$  наступні:  $a = 10,422(2)$ ,  $b = 19,466(2)$ ,  $c = 9,320(1)$ ,

$\beta = 97,09(3)^\circ$ . Одержаний у досліджених системах дифосфат титану  $TiP_2O_7$  належить до кубічної сингонії (пр. гр. Pa3) та є ізоструктурним дифосфатам ряду  $M^{IV}P_2O_7$  ( $M^{IV}$  – Zr, Hf, Ge, Pb) [6].

В інфрачервоних спектрах  $Ti(PO_3)_3$  наявні смуги поглинання, які характерні для метафосфатів тривалентних металів (форма С) [1]: смуги при 1275, 1245, 1120 та 1090, 1035, 1015  $cm^{-1}$  відповідно віднесено до  $\nu_{as}$  і  $\nu_s$  коливань зв'язків P-O; поглинання  $\nu_{as}$  і  $\nu_s$  Ti-O у  $TiO_6$ -октаедрах знаходяться при 680, 605, 515 та 495  $cm^{-1}$ ; коливання  $\sigma_{as}$ ,  $\sigma_s$  та  $\tau$  P-O проявляються при частотах 565, 540, 470, 460, 425 та 405  $cm^{-1}$ .

В електронному спектрі відбиття метафосфату титану (III) спостерігається два максимуми при 14700 та 16700  $cm^{-1}$ , які відповідають d-d електронним переходам у хромофорі  $[Ti^{3+}O_6]$  для поля симетрії  $D_3$  [3]. Смуку при 14700  $cm^{-1}$  віднесено до електронного переходу між рівнями  $^2A_1 \rightarrow ^2E(^2T_{2g})$ , а, відповідно, при 16700  $cm^{-1}$  до  $^2A_1 \rightarrow ^2E(E_g)$  переходу. Інтенсивна смуга переносу заряду лежить близько 28500  $cm^{-1}$ . ЕПР-спектр для  $Ti(PO_3)_3$  (аксально викривлений октаедр  $TiO_6$ ) описує спин-гамільтоніан:

$$H = g_{\parallel} B_z S_z + g_{\perp} \beta (H_x S_x - H_y S_y), \text{ де } g_{\parallel} = 1,931; g_{\perp} = 1,760; g_{\text{эф.}} = 1,816; \Delta H \sim 100 \text{ Гс.}$$

Результати диференціально-термічного аналізу для метафосфату титану (III) наведено на рисунку. При нагріванні на повітрі термічний розклад  $Ti(PO_3)_3$  розпочинається вище 470 °С та супроводжується окисненням тривалентного титану. В інтервалі температур 470–560 °С на кривій TG спостерігається приріст маси зразків на 2,8 % (повне окиснення  $Ti^{3+} \rightarrow Ti^{4+}$ ), а на ДТА-кривій наявний екзоефект при 520 °С. Вище 560 °С продукти окиснення інтенсивно втрачають масу (темпе-

ратурний інтервал 560–680 °С), що супроводжується сильним ендоефектом з піком при 650 °С. Загальна втрата маси складає 25,0 %. За даними порошкової рентгенографії кінцевим продуктом розкладу  $\text{Ti}(\text{PO}_3)_3$  є дифосфат титану (IV). Таким чином окиснення та термічний розклад на повітрі  $\text{Ti}(\text{PO}_3)_3$  супроводжується сублімацією  $\text{P}_2\text{O}_5$  та відповідає схемі:

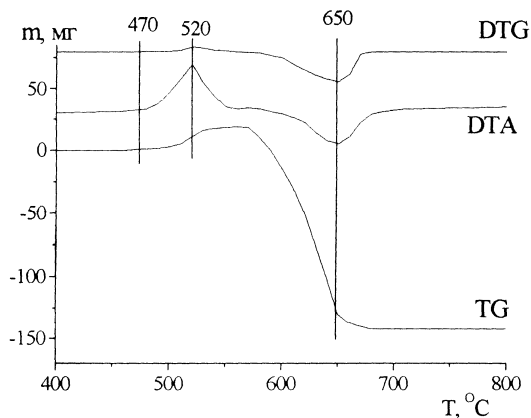
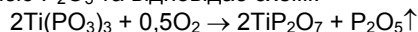


Рис. Результати диференціально-термічного аналізу для  $\text{Ti}(\text{PO}_3)_3$  (маса навжки 665 мг; швидкість нагрівання 5 °/хв.)

УДК 546.28: 546.31'26

**Висновки.** Досліджено закономірності утворення конденсованих фосфатів титану в розплавах поліфосфорних кислот типу  $\text{Ti}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ti}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{TiN}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$  та у наведених системах в присутності фосфатів лужних металів (літій, натрій, калій). Виявлено області та умови утворення сполук двох типів:  $\text{Ti}(\text{PO}_3)_3$  та  $\text{TiP}_2\text{O}_7$ . Встановлено високу стабільність тривалентного титану в розплавах поліфосфорних кислот за температур 350–600 °С. Введення у розплав оксидів лужних металів розширює температурні рамки утворення  $\text{Ti}(\text{PO}_3)_3$ . Охарактеризовано електронні та ЕПР-спектри для метафосфату титану (III) та з'ясовано схему його термічного розкладу на повітрі.

1. Атлас инфракрасных спектров фосфатов. Конденсированные фосфаты. / Под. ред. И.В. Тананаева — М., 1981.
2. Гиллебрандт В.Ф., Лендель Г.Э., Брайт Г.А., Гофман Д.И. Практическое руководство по неорганическому анализу. — М., 1966.
3. Ливер.Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений. — М., 1987.
4. Руководство по препаративной неорганической химии. / Под ред. Г. Брауера — М., 1956.
5. Тананаев И.В., Грунце Х., Чудинова Н.Н. Основные направления и результаты исследований в области химии конденсированных фосфатов // Изв. АН СССР, Неорг. материалы. — 1984. — Т.20, №6. — С. 887–900.
6. Фосфаты четырехвалентных элементов. / Под ред. Тананаева И.В. — М., 1972.
7. Чудинова Н.Н. Синтез конденсированных фосфатов трехвалентных металлов в расплавах полифосфорных кислот // Изв. АН СССР, Неорг. материалы. — 1979. — Т.19, №6. — С. 931–941.
8. Якубович О.В., Димитрова О.В., Савина Г.В. Синтез и кристаллическая структура полифосфата хрома  $\text{Cr}(\text{PO}_3)_3$  // Кристаллография. — 1991. — Т.36, №2. — С. 486–489.
9. Van der Meer H. Synthesis and crystal structure of  $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$  // Acta cryst. B. — 1976. — Vol.32, №8. — P. 2423.

Надійшла до редколегії 11.03.08

Р. Дорошук, канд. хім. наук, О. Хаврюченко, канд. хім. наук, Р. Лампека, д-р хім. наук

## ОЦІНКА РЕАКЦІЙНОЇ ЗДАТНОСТІ П'ЯТИЧЛЕННИХ С-ГЕТЕРИЛНІТРОНІВ ТА ЇХ КООРДИНАЦІЙНИХ СПЛУК З $\text{Cu}^{2+}$ МЕТОДОМ КВАНТОВОХІМІЧНОГО МОДЕЛЮВАННЯ

За допомогою квантовохімічного моделювання просторової та електронної будови вперше проведено оцінку реакційної здатності нітронів, що містять п'ятичленні та шестичленні гетероцикли, та їх координаційних сполук з  $\text{Cu}^{2+}$  у реакціях 1,3-дипольного циклоприєднання. Передбачається вища реакційна здатність комплексів металів з п'ятичленними С-гетерилнітронами у порівнянні з некоординованими лігандами.

*Reactivity of nitrones, containing 5- and 6-membered heterocycles and their  $\text{Cu}^{2+}$  complexes in 1,3-dipolar addition reactions has been estimated for the first time by quantum chemical simulation of space and electronic structure. Higher reactivity of the metal complexes of 5-membered C-heteryl nitrones in comparison with non-coordinated ligands is prognosed.*

**Вступ.** Одним із перспективних напрямків розвитку сучасної координаційної хімії є синтез нових лігандів та комплексних сполук на їх основі з каталітичними та фармакологічними властивостями. В цьому плані перспективним вбачається вивчення координаційно-хімічної поведінки нітронів, які завдяки наявності високої електронної густини на атомі кисню нітронної групи здатні координуватися іонами металів. Інтерес до синтезу та дослідження координаційних сполук на основі нітронів обумовлюється, перш за все тим, що нітрони вступають в реакції 1,3-дипольного циклоприєднання з багатьма олефінами. При цьому йони деяких металів виступають як каталізатори. В результаті таких реакцій за участю некоординованих нітронів утворюється суміш регіо- та стереоізомерів ізоксазолідинів, і їх розділення є досить складним та трудомістким процесом [4]. Самі ж ізоксазолідини цікаві з точки зору їх біологічно-активних властивостей і є вихідними для синтезу різноманітних органічних сполук, зокрема, 1,3-аміноспиртів та  $\alpha$ -ненасичених кетонів. Одним із шляхів вирішення проблеми регіо- та стереоселективності може бути проведення реакцій 1,3-дипольного циклоприєднання на матриці металу. При цьому, вихід того чи іншого ізомеру очевидно пов'язаний з будовою

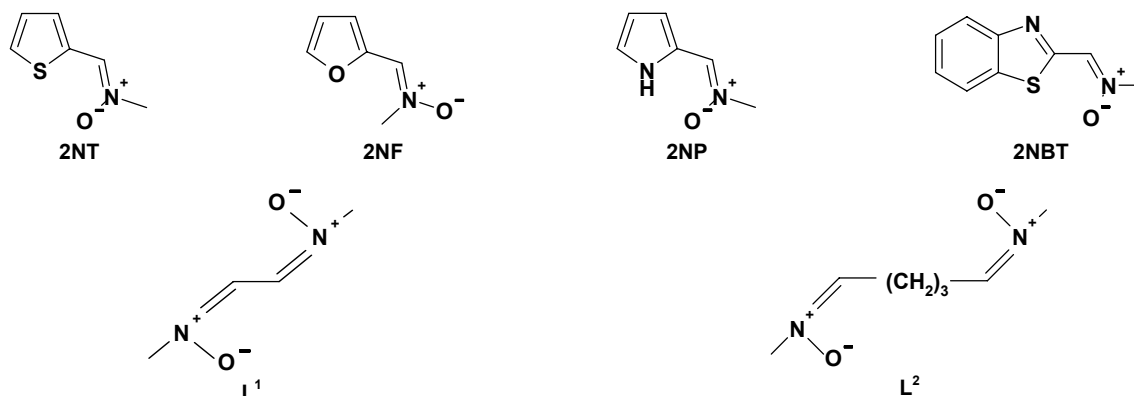
використаної комплексної сполуки, що обумовлює необхідність детального вивчення координаційних сполук на основі нітронів. Координаційні сполуки з нітронами можна розглядати також як моделі часток в процесах циклоприєднання, коли каталізатором виступає іон металу.

В літературі описані координаційні сполуки з аліфатичними, шестичленними ароматичними та деякими гетероциклічними нітронами [2]. Однак такі публікації мають поодинокий характер і несистематизовані. Наступним логічним кроком у цьому напрямку вбачається синтез та дослідження координаційної поведінки п'ятичленних та подальшого детального вивчення шестичленних гетерилнітронів. Крім того, перспективність синтезу та дослідження таких координаційних сполук викликана можливістю їх дизайну за рахунок зміни природи гетероатому та положення нітронної групи в гетероциклічному ядрі. Для проведення напрямленого синтезу доцільно попередньо дослідити властивості даних сполук теоретично. Тому у роботі за допомогою квантовохімічного моделювання просторової та електронної будови синтезованих нітронів та координаційних сполук на їх основі було оцінено реакційну здатність нітронів на основі тіофену, фурану, піролу, бензотіазолу та піри-

дину, а також їх координаційних сполук з  $\text{Cu}^{2+}$  в реакціях 1,3-диполярного циклоприєднання.

**Об'єкти та методи дослідження.** Для вивчення кореляцій між електронною будовою нітронів і комплексів та їх здатністю до вступу в реакції 1,3-диполярного циклоприєднання було проведено квантовохімічне моделювання просторової та електронної будови нітронів 2NT, *syn*-2NF, *anti*-2NF, 2NP та 2NBT, а також

координаційних сполук  $\text{Cu}(2\text{NT})_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{Cu}(2\text{NF})_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{Cu}(2\text{NP})_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{Zn}(2\text{NBT})\text{Cl}_2$ . Для порівняння було також проведено квантовохімічне моделювання просторової та електронної будови гліоксалевого ( $\text{L}^1$ ), глутарового ( $\text{L}^2$ ) динітронів і комплексу міді з  $\text{L}^1$ , поведінка яких в реакціях 1,3-диполярного циклоприєднання досліджувалася раніше [1].



Розрахунки проводились за допомогою неемпіричного (*ab initio*) методу в базисі MIDI [3] в рамках програмного комплексу GAMESS [5]. Метою квантовохімічного моделювання було виявлення критеріїв, які б характеризували здатність нітронів і комплексів на їх

основі до вступу в реакції 1,3-циклоприєднання. В таблиці наведено величини, що виявилися характеристичними: заряди на атомах вуглецю азометинової групи, азоту та кисню нітронної групи, а також розраховані довжини та порядки зв'язків N–O і C=N.

Квантовохімічно розраховані характеристики нітронів та комплексів на їх основі

Таблиця

| Сполука                              | Заряд на атомі |        |        | $d(\text{C}=\text{N})$ , Å | Кратність | $d(\text{N}-\text{O})$ , Å | Кратність |
|--------------------------------------|----------------|--------|--------|----------------------------|-----------|----------------------------|-----------|
|                                      | C              | N      | O      |                            |           |                            |           |
| $\text{L}^1$                         | –0,085         | –0,103 | –0,330 | 1,375                      | 1,092     | 1,247                      | 1,405     |
| $\text{L}^2$                         | –0,099         | 0,032  | –0,504 | 1,274                      | 1,649     | 1,266                      | 1,180     |
| $\text{CuL}^1\text{Cl}_2$            | –0,066         | 0,027  | –0,560 | 1,337                      | 1,234     | 1,286                      | 1,167     |
| 2NT                                  | –0,061         | 0,031  | –0,480 | 1,279                      | 1,595     | 1,260                      | 1,193     |
| $\text{Cu}(2\text{NT})_2\text{Cl}_2$ | –0,005         | 0,013  | –0,535 | 1,320                      | 1,324     | 1,282                      | 1,178     |
| <i>syn</i> -2NF                      | –0,108         | 0,045  | –0,460 | 1,283                      | 1,568     | 1,247                      | 1,240     |
| <i>anti</i> -2NF                     | –0,087         | 0,033  | –0,483 | 1,280                      | 1,573     | 1,258                      | 1,203     |
| $\text{Cu}(2\text{NF})_2\text{Cl}_2$ | –0,034         | 0,024  | –0,510 | 1,325                      | 1,289     | 1,273                      | 1,212     |
| 2NP                                  | –0,040         | 0,006  | –0,526 | 1,277                      | 1,617     | 1,283                      | 1,125     |
| $\text{Cu}(2\text{NP})_2\text{Cl}_2$ | –0,019         | 0,012  | –0,550 | 1,307                      | 1,383     | 1,283                      | 1,136     |
| 2NBT                                 | –0,107         | 0,055  | –0,455 | 1,281                      | 1,573     | 1,249                      | 1,237     |
| $\text{Zn}(\text{NBT})\text{Cl}_2$   | –0,049         | 0,059  | –0,524 | 1,270                      | 1,672     | 1,276                      | 1,124     |

**Результати та їх обговорення.** Порівняння розрахованих довжин зв'язків з експериментально визначеними за даними рентгеноструктурного аналізу вказує, що вони відрізняються в межах  $\approx 0,03$  Å, тобто відтворення розрахунковими методами експериментальних даних можна вважати задовільним.

З [1] відомо, що  $\text{L}^1$  вступає в реакцію 1,3-диполярного циклоприєднання з 2-вінілпіридином, а  $\text{L}^2$  та  $\text{Cu}(\text{L}^1)\text{Cl}_2$  – ні. Аналіз даних таблиці 4.15 показує, що ці властивості вищевказаних сполук гарно корелюють з порядками та довжинами зв'язків N–O і C=N в нітронній та азометинових групах. Зв'язок C=N в  $\text{L}^2$  можна формально вважати подвійним, а зв'язок N–O – одинарним, в той час як в  $\text{L}^1$  зв'язок C=N є подовженим та фактично одинарним, а зв'язок N–O – скороченим, що можна пояснити кон'югацією між нітронними групами. Таким чином, результати квантовохімічного моделювання показують, що зв'язки N–O і C=N в  $\text{L}^1$  є активованими, що сприяє реакції  $\text{L}^1$  з 2-вінілпіридином. З іншої сторони, координація  $\text{L}^1$  центральним атомом в комплексі  $\text{Cu}(\text{L}^1)\text{Cl}_2$

пасивує ці зв'язки, що призводить до зниження реакційної здатності координативної сполуки в реакціях 1,3-диполярного циклоприєднання. Слід зазначити, що заряди на атомах кисню в  $\text{L}^2$  та  $\text{Cu}(\text{L}^1)\text{Cl}_2$  практично в 1,5–2 рази вище, ніж у сполуці  $\text{L}^1$ , що також може бути використаним для передбачення реакційної здатності нітронів в реакції 1,3-диполярного циклоприєднання.

Як видно з таблиці 4.15, зв'язки N–O і C=N в синтезованих нітронах 2NT, 2NF, 2NP та 2NBT є пасивованими, оскільки порядки та довжини зв'язків C=N ( $\approx 1,28$  Å) близькі до таких, що відповідають подвійним (стандартна довжина ковалентного зв'язку C=N 1,28 Å). Розраховані довжини зв'язків N–O ( $\approx 1,25$ – $1,28$  Å) займають проміжне значення між одинарним N–O (1,4 Å) та подвійним (1,22 Å). Таким чином, з урахуванням отриманих даних можна прогнозувати низьку реакційну здатність синтезованих нітронів в реакціях 1,3-диполярного циклоприєднання.

При координації нітронів 2NT, 2NF, 2NP центральним атомом відбувається активація зв'язків азометинової гру-

пи. Так, зв'язки C=N подовжуються до 1,32 Å, а довжини зв'язків N–O практично не змінюються. Такі результати дають підстави для прогнозування вищої реакційної здатності комплексів металів з п'ятичленними C-гетерилнітронами у порівнянні з некоординованими лігандами. Однак довжини зв'язків в синтезованих комплексах дещо менші за відповідні параметри в нітроні L<sup>1</sup>.

Дещо інші результати були отримані при квантово-хімічному моделюванні просторової та електронної будови Zn(2NBT)Cl<sub>2</sub>. Як видно з таблиці 4.15, координація нітрону 2NBT іоном цинку призводить до пасивації зв'язків азометинової групи у комплексній сполуці (скорочення C=N зв'язку до 1,27 Å), що очевидно викликано бідентатно-хелатною координацією нітрону до центрального атому з утворенням шестичленного циклу. Цей фактор, поряд зі стеричними ускладненнями для вступу в реакції 1,3-дипольного циклоприєднання, що виникають при координації нітрону іоном металу, може призводити до пасивації комплексів на основі 2NBT в реакціях з дипольофілами.

**Висновки.** За допомогою квантовохімічного моделювання просторової та електронної будови синтезованих нітронів та координаційних сполук на їх основі встановле-

но, що зв'язки N–O і C=N в синтезованих нітронах 2NT, 2NF, 2NP та 2NBT є пасивованими, що може обумовлювати низьку реакційну здатність синтезованих нітронів в реакціях 1,3-дипольного циклоприєднання. При координації нітронів 2NT, 2NF, 2NP центральним атомом відбувається активація зв'язків азометинової групи. Так, зв'язки C=N подовжуються до 1,32 Å, а довжини зв'язків N–O практично не змінюються. Такі результати дають підстави для прогнозування вищої реакційної здатності комплексів металів з п'ятичленними C-гетерилнітронами у порівнянні з некоординованими лігандами.

1. *Распертова І.В.* // Автореф. дис... канд. хім. наук. Київ: Київський національний університет, 2003. 18 с. 2. *Распертова, І.В., Лампка, Р.Д.* Синтез та дослідження координаційних сполук на основі α-феніл-N-метилнітрону // Вісник КУ ім. Шевченка. Серія Хімія. – 2003. – Т. 39–40. – С. 31–32. 3. *David E.R., Feller D.* Basis Set Selection for Molecular Calculations // Chem. Rev. – 1986. – Vol.86. – P. 681–696. 4. *Patai S., Rappaport Z.* Nitrones, nitronates and nitroxides. Chichester: J. Wiley, 1989. – P. 245. 5. *Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K.A., Su S.J., Windus T.L., Dupuis, M., Montgomery J.A. Jr.* General atomic and molecular electronic structure system // J. Comput. Chem. – 1993. – Vol.14. – P. 1347–1363.

Надійшла до редколегії 27.02.08

УДК 543.3, 542.61, 611.185.10

О. Федорчук, канд. хім. наук

## МІЦЕЛЯРНО-ЕКСТРАКЦІЙНЕ КОНЦЕНТРУВАННЯ АЛЮМІНІЮ ТА ФЕРУМУ ФАЗАМИ НЕІОННИХ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН У ПРИСУТНОСТІ ІНДУКУЮЧИХ ДОБАВОК

*Досліджено міцелярно-екстракційне концентрування міцелярними фазами неіонних ПАР алюмінію та феруму у вигляді комплексів з індукуючими фазоутворення добавками. З'ясовано вплив концентраційних умов, катіонної ПАР та фенолу на параметри міжфазового розподілу алюмінію та феруму.*

*The micellar extraction of the aluminium and ferrum complexes with the phase formation induced addition by micellar phases of the non-ionic surfactants OP-10 and Triton X-100 was investigated. The influence of the concentration conditions, cationic surfactant and phenol on the phase separation parameter of aluminium and ferrum was established.*

**Вступ.** Перспективним методом концентрування та виділення мікродомішок на сьогоднішній день виступає міцелярна екстракція фазами неіонних поверхнево-активних речовин (НПАР). Міцелярно-екстракційне концентрування мікрокомпонентів базується на фазовому розшаруванні водних розчинів НПАР при температурі помутніння (Тп) [2; 3]. Перевагами міцелярної екстракції є високі коефіцієнти абсолютного концентрування, використання для аналізу малих об'ємів проби, можливість екстрагувати заряджені форми субстратів, легкість поєднання з фізичними та фізико-хімічними методами аналізу. Однак необхідність нагрівання розчинів НПАР при традиційній міцелярній екстракції внаслідок перебігу реакцій гідролізу та денатурації дещо зужує асортимент субстратів, що концентруються. У зв'язку з цим виникла необхідність зниження температури помутніння. Останнім часом інтенсивно розвивається низькотемпературна (індукована) міцелярна екстракція фазами неіонних поверхнево-активних речовин для концентрування та виділення мікродомішок. Загалом, перевагою низькотемпературних варіантів міцелярної екстракції є зниження імовірності реакцій гідролізу, розширення асортименту придатних до концентрування легких органічних токсикантів, а також можливість концентрування та розділення лабільних субстратів з біологічних рідин. Для зниження температури помутніння розчинів НПАР використовують декілька способів, одним з яких є введення у систему індукуючих добавок [4–6; 8; 9; 12; 13; 16]. Оптимальний індукуючий агент

повинен ефективно знижувати температуру помутніння, достатньо розчинятись у воді, мати невелику токсичність та леткість, та по можливості, бути здатним до комплексоутворення. Останній аспект дозволяє використання модифікуючих агентів в якості лігандів при концентруванні іонів металів. Найчастіше для зниження температури помутніння в якості індукуючої добавки використовують фенол [9; 13].

У роботі дослідили вплив основних факторів на ступінь вилучення катіонів алюмінію та феруму у вигляді їх комплексів з пірокатехіновим фіолетовим (ПКФ) та з індукуючими добавками модифікованими міцелярними фазами неіонних ПАР ОП–10 та Triton X-100. Вибір НПАР був зумовлений їх доброю розчинністю у воді, низьким значенням критичної концентрації міцелоутворення, значною сольобілізаційною ємністю, здатністю до швидкого формування компактних міцелярних фаз. Вибір модифікуючих реагентів базувався на наявних у літературі даних, аналіз яких показав доцільність використання фенолу та органічних ароматичних кислот [7; 10; 11; 14; 15].

**Реагенти та апаратура.** У роботі використали неіонні ПАР поліоксигетильовані алкілфеноли ОП–10 та Triton X-100 ("Merck"). Як катіонну ПАР у роботі використовували тетрадецилпиридиний хлорид (ТДПХ, "Merck", з вмістом основної речовини > 99,5%). Робочі розчини ПАР, ПКФ (ч.д.а.), фенолу (ч.) та саліцилової кислоти (HSal) готували розчиненням точної наважки препаратів у дистильованій воді. Робочі розчини феруму та

алюмінію готували розчиненням точної наважки  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$  та сульфату алюмінію відповідно. Концентрацію робочих розчинів металів визначали трилонометричним методом [1]. Кислотність розчинів контролювали за допомогою рН-метра "рН-340". Розподіл комплексів алюмінію з ПКФ та феруму з саліциловою кислотою контролювали за допомогою фотоколориметра КФК-3. Розподіл феруму у вигляді комплексів з фенолом у мицелярно-екстракційній системі контролювали атомно-абсорбційним методом (спектрофотометр "Сатурн", склад горючої суміші пропан - бутан - повітря).

**Методика експерименту.** Приготовлені при кімнатній температурі водні розчини НПАР, що містили усі необхідні компоненти системи поміщали у калібровані мірні циліндри об'ємом 10 мл, закріплювали у штативі і нагрівали до температури помутніння на водяній бані. Зміну температури проводили зі швидкістю  $\sim 1^\circ\text{C} / \text{хв}$ . Для всіх досліджених систем мицелярна фаза мала густину більшу, ніж для води, і збиралася на дні циліндра. Після повного фазового розділу водну та мицелярну фазу розділяли декантацією, доводили об'єм фаз до 10 мл дистильованою водою та вимірювали вміст металів.

**Результати та їх обговорення.** У роботі досліджено умови мицелярно-екстракційного концентрування феруму та алюмінію індукованими фазами неіонних ПАР у вигляді їх комплексів з органічними реагентами та модифікуючими добавками.

**МИЦЕЛЯРНО-ЭКСТРАКЦИОННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ АЛЮМИНИЙ.** Мицелярно-екстракційне концентрування алюмінію проводили фазами НПАР з індивідуальних розчинів Triton X-100, а також у присутності фенолу. Алюміній екстрагували у вигляді фенольних комплексів, комплексів з ПКФ та трикомпонентних комплексів, утворених у системі  $\text{Al}^{3+}$ -ПКФ-КПАР.

**$\text{Al}^{3+}$ -фенол.** За даними літератури фенол є найбільш використовуваною індукуючою добавкою. Тому було цікаво оцінити можливість концентрування катіонів алюмінію у вигляді комплексів з фенолом. Однак у всьому дослідженому діапазоні рН ступінь вилучення алюмінію фенол-індукованими мицелярними фазами Triton X-100 не перевищував 21,5% (рН = 12).

**$\text{Al}^{3+}$ -ПКФ.** Пірокатехіновий фіолетовий є одним з характерних реагентів на алюміній у фотометричному аналізі. Однак, концентрування алюмінію у вигляді відповідного комплексу  $\text{Al}^{3+}$ -ПКФ фазами Triton X-100 виявилось не ефективним. Залежність ступеню вилучення металокомплексу від кислотності середовища має низхідний характер. Так при зростанні рН в інтервалі 2–12 ступінь вилучення зменшується з 9,3 до 0,25%. Максимум вилучення спостерігається при рН = 2 ( $R = 9,3\%$ ), що пояснюється існуванням за цих умов стійкого комплексу алюмінію з ПКФ.

**$\text{Al}^{3+}$ -ПКФ-фенол.** Більш ефективним для екстракції алюмінію фазами НПАР виявилось застосування сумішей фенолу і ПКФ. Залежність  $R = f(\text{pH})$  характеризується наявністю максимуму при рН = 5. Ступінь вилучення металу за цих умов становить  $\approx 70\%$ , рис. 1. Зменшення величини ступеню вилучення алюмінію в інтервалі рН 5–9 пояснюється руйнуванням комплексу  $\text{Al}^{3+}$ -ПКФ-фенол та гідролізом металу. Деяке збільшення вилучення металу при подальшому зростанні рН пояснюється початком дисоціації фенолу та додатковим зв'язуванням алюмінію у комплекс.

**$\text{Al}^{3+}$ -ПКФ-ТДПХ і  $\text{Al}^{3+}$ -ПКФ-фенол-ТДПХ.** Збільшення ефективності вилучення металу можна досягти за рахунок збільшення гідрофобності комплексу  $\text{Al}^{3+}$ -ПКФ. Для цього у систему вводили катіонну ПАР хлорид тетрадецилпіридинію, яка здатна до координації з вакантними ОН-групами пірокатехінового фіолетового. Однак, суттєвого покращення параметрів концентрування ком-

плексу  $\text{Al}^{3+}$ -ПКФ-ТДПХ це не викликало. Це стосується також екстракції алюмінію фенол-індукованими мицелярними фазами Triton X-100.

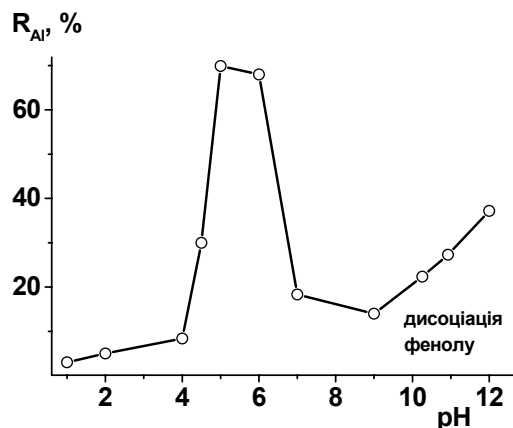


Рис. 1. Залежність ступеню вилучення алюмінію з ПКФ фенол-індукованими мицелярними фазами Triton X-100 від рН.  $C_{\text{ПКФ}} = 4,5 \cdot 10^{-5}$  моль/л,  $C_{\text{Al}} = 1,0 \cdot 10^{-5}$  моль/л,  $C_{\text{Ph-OH}} = 0,4\%$ ,  $C_{\text{TX-100}} = 1,0\%$

**МИЦЕЛЯРНО-ЭКСТРАКЦИОННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ФЕРУМА.** Концентрування феруму проводили у вигляді фенольних комплексів фазами неіонної ПАР ОП-10, а також у вигляді саліцилатних та фенол-саліцилатних комплексів фазами Triton X-100.

**$\text{Fe}^{3+}$  - фенол - ОП-10.** Однією з якісних реакцій на іон  $\text{Fe}^{3+}$  є взаємодія з фенолом. Залежність ступеню вилучення феруму від кислотності середовища характеризується максимумом. Однак, повного вилучення металу у вигляді комплексу з фенолом досягти не вдалось. Так при зміні рН від 1 до 8 ступінь вилучення феруму зменшується від 50% до 20%, рис. 2, крива 1. Максимум ступеню вилучення феруму спостерігається при рН = 9 ( $R = 70\%$ ) і пояснюється дисоціацією фенолу та додатковим зв'язуванням катіона феруму у комплекс. Зниження ступеню вилучення комплексу при рН > 9 пояснюється руйнуванням комплексу та гідролізом металу. Зміна концентрацій феруму та фенолу параметрів міжфазового розподілу комплексу не покращує.

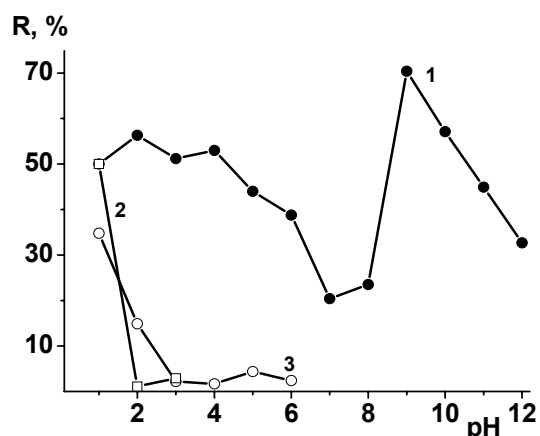


Рис. 2. Залежність ступеню мицелярно-екстракційного вилучення феруму від кислотності розчинів. Система: 1 –  $\text{Fe}^{3+}$  - фенол - ОП-10.  $C_{\text{Fe}} = 1,25 \cdot 10^{-4}$  моль/л,  $C_{\text{Ph-OH}} = 0,5\%$ ; 2 –  $\text{Fe}^{3+}$  - HSal - Triton X-100.  $C_{\text{Fe}} = 5 \cdot 10^{-4}$  моль/л,  $C_{\text{Hsal}} = 1 \cdot 10^{-2}$  моль/л; 3 –  $\text{Fe}^{3+}$  - HSal - фенол - Triton X-100.  $C_{\text{Fe}} = 5 \cdot 10^{-4}$  моль/л,  $C_{\text{Hsal}} = 1 \cdot 10^{-2}$  моль/л,  $C_{\text{Ph-OH}} = 0,25\%$ ;  $C_{\text{НПАР}} = 1,0\%$  (1-3)

**$\text{Fe}^{3+}$  - HSal - Triton X-100.** Аналітичне визначення феруму часто проводять з саліциловою кислотою. Тому

була перевірена здатність комплексу  $\text{Fe}^{3+}$  – саліцилова кислота екстрагуватися у мицелярну фазу неіонної ПАР. Залежність  $R = f(\text{pH})$  у такій системі має низхідний характер, рис. 2, крива 2. Однак ступінь вилучення комплексу не перевищує 50% при  $\text{pH} = 1$ . При  $\text{pH} > 3$  відбувається руйнування комплексу та гідроліз феруму.

**$\text{Fe}^{3+}$  - HSal - фенол - Triton X-100.** Додатки фенолу знижують температуру помутніння, але сумісне використання фенолу та саліцилової кислоти не покращує ступінь вилучення феруму. Крива залежності ступеню вилучення металу від  $\text{pH}$  має низхідний характер, рис.2, крива 3. Максимальне вилучення феруму спостерігається при  $\text{pH} = 1$  і становить  $\approx 35\%$ . При подальшому зростанні  $\text{pH}$  ступінь вилучення металу зменшується, за рахунок гідролізу комплексу та утворення осаду  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .

**Висновки.** Досліджено умови міжфазового розподілу катіонів алюмінію та феруму у мицелярно-екстракційних системах неіонних ПАР ОП–10 і Triton X–100 у присутності органічних реагентів та індукуючих добавок. Показано, що оптимальними системами для вилучення катіонів феруму та алюмінію є комплекс  $\text{Fe}^{3+}$  - фенол у фазу ОП-10 при  $\text{pH}=9$  та  $\text{Al}^{3+}$ –ПКФ–фенол фазами Triton X–100 при  $\text{pH} = 5$  відповідно.

1. Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. – М., 1964. 2. Штыков С.Н. Химический анализ в нанореакторах: основные понятия и применение // Журн. аналит. химии. – 2002. – Т. 57, № 10. – С. 1018–1028. 3. Штыков С.Н. Поверхностно-активные вещества в анализе. основные достижения и тенденции развития // Журн. аналит. химии. – 2000. – Т. 55, № 7. – С. 679–686. 4. Aswal V.K., Kohlbrecher J. Clouding in charge micelles as studied by

SANS // Chemical Physics Letters. – 2006. – Vol. 424. – P. 91–96. 5. Coelho L.M., Arruda M.A.Z. Preconcentration procedure using cloud point extraction in the presence of electrolyte for cadmium determination by flame atomic absorption spectrometry // Spectrochimica Acta Part B. – 2005. – Vol. 60. – P. 743–748. 6. 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 // J. Colloid Interface Sci. – 1976. – Vol. 57, № 1. – P. 20–27. 7. D'Orsi Almeida T., Talens-Alession F.I. Removal of phenylamine and catechol by adsorptive micellar flocculation // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2006. – Vol. 279, № 1–3. – P. 28–33. 8. Koshiy L., Saiyad A.H., Rakshit A.K. The effect of various foreign substances on the cloud point of Triton X–100 and Triton X–114 // Colloid & Polymer Sci. – 1996. – Vol. 274, № 6. – P. 582–587. 9. Leszek M. Effect of Aromatic hydrotropic Agents on the Cloud Point of Mixed Ionic-Nonionic Surfactant Solutions // Langmuir. – 1990. – Vol. 6. – P. 347–350. 10. Li Zh., Willms C., Alley J., Zhang P., Bowman R.S. A shift in pathway of iron-mediated perchloroethylene reduction in the presence of sorbed surfactant – A column study // Water Research. – 2006. – Vol. 40, № 20. – P. 3811–3819. 11. Lorraine G.A. Effects of alcohols, anionic and nonionic surfactants on the reduction of PCE and TCE by zero-valent iron // Water Research. – 2001. – Vol. 35, № 6. – P. 1453–1460. 12. Morini M.A., Messina P.V., Schulz P.C. The interaction of electrolytes with non-ionic surfactants micelles // Colloid & Polymer Sci. – 2005. – Vol. 283, № 11. – P. 1206–1218. 13. Marszall L., Van Valkenburg J.W. The effect of glycols on the hydrophile-lipophile balance and the micelle formation of nonionic surfactants // J. of the American Oil Chemists' Society. – 1982. – Vol. 59, № 2. – P. 84–87. 14. Sombra L.L., Luconi M.O., Fernandez L.P., Olsina R.A., Silva M.F., Martinez L.D. Assessment of trace aluminium content in parenteral solutions by combined cloud point preconcentration – flow injection inductively coupled plasma optical emission spectrometry // J. of Pharmaceutical and Biomedical Analysis. – 2003. – Vol. 30. – P. 1451–1458. 15. Talens-Alession F.I., Anthony S., Bryce M. Complexation of organic compounds in the presence of  $\text{Al}^{3+}$  during micellar flocculation // Water Research. – 2004. – Vol. 38. – P. 1477–1483. 16. Varade Dh., Bahadur P. Effect of hydrotropes on the aqueous solution behavior of surfactants // J. of Surfactants and Detergents. – 2004. – Vol. 7, № 3. – P. 257–261.

Надійшла до редколегії 28.02.08

УДК: 543.8:543.9

О. Тананайко, канд. хім. наук, Ю. Міськів, студ., Н. Харітон, студ.

## ВИЗНАЧЕННЯ ГЛЮКОЗИ З ВИКОРИСТАННЯМ ГЛЮКОЗООКСИДАЗИ ТА КАТАЛАЗИ

Оптимізовано умови ферментативного визначення глюкози, за допомогою глюкозооксидази з використанням в якості індикаторної реакції окиснення бромпірогаллового червоного пероксидом водню у присутності каталази. Показана можливість застосування розробленої методики для визначення глюкози у шоколаді та фруктовому соку, межа виявлення становить  $7 \cdot 10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup> глюкози.

*The conditions of the enzymatic determination of glucose with the help of glucose oxidase were optimized. The oxidation of brompyrogallol red by hydrogen peroxide with the help of catalase was used as indicator reaction. It was demonstrated the possibility of glucose determination with the help of proposed reaction in chocolate and fruit juice samples. The limit of detection was  $7 \cdot 10^{-5}$  mol/l of glucose.*

**Вступ.** Глюкоза – біологічно активна речовина, що входить до складу більшості харчових продуктів. Її недостача або надмірний вміст в організмі призводить до різноманітних порушень, тому актуальною залишається розробка надійних, експресних та високо селективних методик визначення цієї сполуки.

Серед фотометричних методів можна виділити методики визначення глюкози за допомогою антронового реактиву [2, 7], у крові уніфікованим ортотолуїдиновим методом [3, 8]. Зазначені методики достатньо чутливі, але не селективні. Більш селективними є ферментативні методи визначення, які, окрім того, характеризуються простотою та експресністю. В класичному ферментативному визначенні глюкози застосовують фермент глюкозооксидазу, що каталізує окиснення карбогідрату. Одним з продуктів реакції є пероксид водню, який визначають фотометрично за індикаторною реакцією окиснення органічного барвника- о-толідину, що каталізується ферментом пероксидазою [7, 9]. Така індикаторна реакція має ряд недоліків: по-перше, пероксидаза є досить дорогим та нестійким ферментом, по-друге, ароматичні аміни- похідні бензидину достатньо токсичні. Раніше для ферментативного визначення пероксиду

водню було запропоновано замінити токсичний о-толідин на нетоксичний барвник класу триоксифлуоронів – бромпірогаллоловий червоний (БПЧ) [6]. Також відомо, що каталаза є доступнішим та більш стійким ферментом, порівняно з пероксидазою. У присутності органічних барвників та пероксиду водню вона проявляє пероксидазні властивості.

В даній роботі досліджено можливість ферментативного визначення глюкози, при застосуванні в якості індикаторної реакції окиснення БПЧ пероксидом водню за участю каталази, а також подальше використання розробленої ферментативної методики для визначення глюкози в харчових продуктах.

**Об'єкти і методи досліджень.** У роботі використовували бідистильовану воду, фосфатні буфери  $\text{pH}$  6.2 та  $\text{pH}$  7.4. Робочі розчини ферментів глюкозооксидази та каталази, моль/дм<sup>3</sup> :  $5 \cdot 10^{-8}$  і  $2,1 \cdot 10^{-5}$  готували розчиненням точної наважки препаратів фірми "Fluka" у фосфатному буфері і зберігали при  $+4^\circ\text{C}$ . Розчини ферментів меншої концентрації готували розбавленням відповідних робочих розчинів водою. Робочий розчин пероксиду водню  $0,01$  моль/дм<sup>3</sup> готували з 30%- розчину, концентрацію визначали щоденно перманганатометри-

© Тананайко О., Міськів Ю., Харітон Н., 2010

чно [1]. Розчини меншої концентрації готували розбавленням робочого розчину водою безпосередньо перед роботою. Інші органічні та неорганічні реагенти були кваліфікації "х.ч.". Оптичну густину розчинів вимірювали на фотоелектроколориметрі КФК-2МП або спектрофотометрі СФ-46 в кюветі з товщиною шару 1 см; величину рН контролювали іономером І-130. Всі досліди проводили при температурі  $22 \pm 2^\circ\text{C}$ .

**Методики експерименту.** До розчину пероксиду водню і БПЧ при рН 6,2 за фосфатним буфером додавали відповідну кількість каталази, суміш перемішували, одночасно вмикаючи секундомір, переносили у кювету з товщиною шару 1 см і вимірювали оптичну густину розчину при  $\lambda = 540$  нм відносно холостого розчину кожні 15 с протягом 3 хв, а потім кожні 5 хв. протягом 20 хв. Холостий розчин містив всі компоненти, крім пероксиду водню. Для визначення глюкози розчин глюкози і глюкозооксидази витримувався протягом 10 хв при рН 7,4 за фосфатним буфером, далі в реакційну суміш вводили реагенти для визначення пероксиду водню, перемішували і вимірювали оптичну густину при  $\lambda = 540$  нм відносно холостого розчину через 20 хв. Холостий розчин одержували аналогічно змішуванням всіх компонентів, крім глюкози.

**Результати та їх обговорення.** Оптимізація індикаторної реакції визначення пероксиду водню. В спектрах поглинання розчину БПЧ при рН 6,2 спостерігається максимум при  $\lambda = 540$  нм, який помітно зменшується в присутності  $1 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup> пероксиду водню та каталази. Зазначені зміни в спектрі поглинання реагенту є результатом утворення окисненої форми БПЧ [10]. За відсутності каталази окиснення барвника пероксидом водню відбувається дуже повільно, сама каталаза не впливає на спектрофотометричні властивості реагенту. Надалі у роботі контроль за перебігом реакції проводили фотометрично за зменшенням максимуму поглинання барвника при  $\lambda = 540$  нм. Кінетичні криві окиснення БПЧ при різних концентраціях пероксиду водню у присутності каталази наведені на рисунку. У відсутності субстрату оптична густина барвника не змінюється. Рівновага реакції досягається за 20 хв при рН  $6,2 \pm 0,2$ , що є оптимальним для даної системи. Мінімальна концентрація ферменту, за якої реакція окиснення  $3,0 \cdot 10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup> БПЧ  $7,0 \cdot 10^{-6}$  моль/дм<sup>3</sup> пероксиду водню досягала рівноваги за 20 хв становила  $7,0 \cdot 10^{-10}$  моль/дм<sup>3</sup>. Константа Міхаеліса, розрахована за методами Лайнуївера-Берка та Хейнса [5], становила  $2 \cdot 10^{-6}$  моль/дм<sup>3</sup>, що свідчить про достатньо високу спорідненість ферменту до субстрату. На основі одержаних даних був побудований градувальний графік для визначення пероксиду водню після встановлення рівноваги реакції, тобто за 20 хв. Рівняння градувального графіку:  $A_{540} = 0,75 - 0,03 (C \text{ мкмоль/дм}^3)$ ; діапазон лінійності  $1,0 - 7,0$  мкмоль/дм<sup>3</sup>, нижня межа виявлення пероксиду водню становить  $1,0$  мкмоль/дм<sup>3</sup>. Відносна похибка визначення  $1,0$  мкмоль/дм<sup>3</sup> пероксиду водню складає 1,8%,  $s_r = 0,02$ ,  $n = 3$ ;  $P = 0,95$ .

Було досліджено можливість застосування розробленої реакції як індикаторної для ферментативного визначення глюкози. Попередньо показано, що глюкоза та глюкозооксидаза не впливають на спектри поглинання БПЧ. Різне зменшення інтенсивності максимуму поглинання барвника при  $\lambda = 540$  нм спостерігалось після введення БПЧ і каталази у реакційну суміш, що містила глюкозу та глюкозооксидазу. Одержані дані свідчать, що пероксид водню, який утворюється в результаті ферментативного окиснення глюкози окиснює БПЧ у при-

сутності каталази, як каталізатора. Були оптимізовані умови проведення біферментативної реакції. Мінімальна концентрація глюкозооксидази за якої помітна зміна забарвлення БПЧ складає  $2,3 \cdot 10^{-9}$  моль/дм<sup>3</sup> при концентрації глюкози  $1,0$  ммоль/дм<sup>3</sup>. Час контакту глюкози з ГО до початку проведення індикаторної реакції – 10 хв при рН 7,4. Час проведення індикаторної реакції 20 хв. Оптимальні концентрації компонентів індикаторної реакції, моль/дм<sup>3</sup>:  $1 \cdot 10^{-5}$  БПЧ  $7,0 \cdot 10^{-10}$  каталаза.

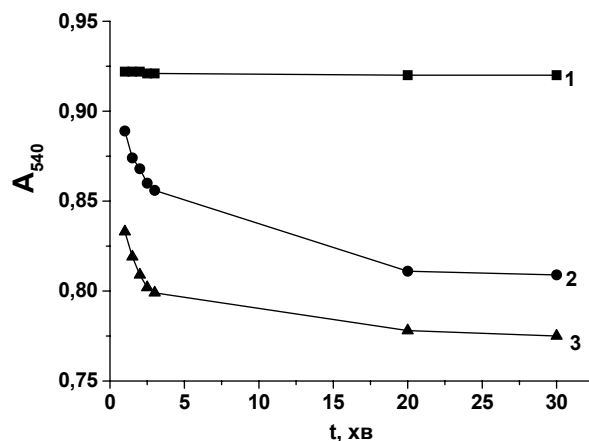


Рис. Кінетичні криві реакції окиснення БПЧ при різних концентраціях пероксиду водню.  
 $C_{H_2O_2}$ , моль/дм<sup>3</sup>: 0 (1);  $1 \cdot 10^{-6}$  (2);  $2 \cdot 10^{-6}$  (3); рН = 6,2,  
 $C_{БПЧ} = 5,0 \cdot 10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup>,  $C_{каталази} = 7,0 \cdot 10^{-10}$  моль/дм<sup>3</sup>

На основі проведених досліджень одержано градувальний графік для визначення глюкози за розробленою біферментативною реакцією, який описується рівнянням:  $A_{540} = 0,28 - 1,14 \cdot 10^{-3} C (\cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3)$ , та характеризується діапазоном лінійності  $1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup> глюкози, межа виявлення глюкози становить  $7 \cdot 10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup>.

Досліджено вплив інших відновників на результати визначення глюкози за розробленою реакцією. Показано, що визначенню  $1,0$  ммоль/дм<sup>3</sup> глюкози не заважають еквімолярні концентрації лактози, фруктози, сахарози, аскорбінової кислоти.

На основі проведених досліджень розроблено методику визначення глюкози за біферментативною реакцією. Для цього в мірну колбу, об'ємом  $25 \text{ см}^3$  додають розчин, що аналізується, з таким розрахунком, щоб концентрація глюкози в кінцевому об'ємі становила  $7,0 \cdot 10^{-5} - 5,0 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>. До розчину додають  $0,1 \text{ см}^3$   $0,01$  моль/дм<sup>3</sup>  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (рН 7,4), суміш розбавляють дистильованою водою до загального об'єму  $10 \text{ см}^3$ , додають  $0,5 \text{ см}^3$   $5,0 \cdot 10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup> розчину глюкозооксидази і перемішують. Через 10 хв до суміші додають  $0,2 \text{ см}^3$   $1,0 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup> розчину БПЧ,  $2,0 \text{ см}^3$  фосфатного буферу з рН 6,2,  $0,4 \text{ см}^3$   $4,0 \cdot 10^{-7}$  моль/дм<sup>3</sup> розчину каталази, доводять до мітки водою і перемішують. Через 20 хв розчин переносять в кювету ( $l = 1 \text{ см}$ ) і вимірюють оптичну густину при  $\lambda = 540$  нм відносно бідистильованої води. Вміст глюкози визначають за градувальним графіком в координатах: " $A_{540}$  – концентрація глюкози, моль/дм<sup>3</sup>", що побудовано аналогічно з використанням стандартних розчинів глюкози.

Методику було перевірено на модельних розчинах глюкози та при визначенні глюкози у пробі шоколаду та соку за методом добавок. Пробопідготовку при визначенні глюкози у пробі шоколаду проводили згідно ГОСТу [4]. Результати наведені у таблиці. Одержані дані характеризуються задовільною відтворюваністю та правильністю.

Таблиця

Результати визначення добавок глюкози в дистильованій воді – 1, у яблучному соку "Sandora" – 2, у чорному шоколаді "Корона" – 3.  $n = 3$ ,  $P = 0,95$

| Глюкоза, $10^{-4}$ моль/дм <sup>3</sup> |         |               |       |
|-----------------------------------------|---------|---------------|-------|
| № проби                                 | Введено | Знайдено      | $S_r$ |
| 1                                       | 5,0     | $5,2 \pm 0,1$ | 0,01  |
| 2                                       | 0       | $2,0 \pm 0,1$ | 0,02  |
| 2                                       | 1,0     | $3,1 \pm 0,1$ | 0,02  |
| 2                                       | 2,0     | $3,8 \pm 0,2$ | 0,02  |
| 3                                       | 0       | $2,7 \pm 0,2$ | 0,04  |
| 3                                       | 1,0     | $3,9 \pm 0,8$ | 0,08  |
| 3                                       | 2,0     | $4,7 \pm 0,2$ | 0,02  |

**Висновки.** У роботі оптимізовано умови визначення перексиду водню за реакцією окиснення барвника кла-

су триоксифлуоронів бромпірогаллолового червоного перексидом водню за участю каталази. Показана перспективність застосування розробленої реакції як індикаторної при ферментативному визначенні глюкози в харчових об'єктах.

1. Бабко А.К., П'ятницький І. В. Кількісний аналіз. – К., 1974.
2. Биохимия: Практикум / Под ред. А.Н. Васильев, Ю.Д. Бабенюк, Н.Е. Кучеренко и др. – К.: Высшая школа. Изд-во при Киев. Ун-те, 1988. – 128 с.
3. Клінічна біохімія в лабораторній діагностиці: Довід. посібн. / Горячковський М.О. – Вид. 3е, вип. і доп. – Еколог., 2005. – 616 с.
4. ГОСТ 5903-89 – Издательство стандартов, 1990.
5. Келети Т. Основы ферментативной кинетики. – М.: Мир, 1990.
6. Наджафова О.Ю., Дроздова М.В., Симоненко Ю.М. Ферментативное определение фенолов в воде с использованием каталазы и растительной вытяжки оксидаз // Химия и технология воды. – 2005. – Т.27, №5. – С. 444–452.
7. Практикум по биохимии: Учеб. пособие / Под ред. С.Е. Северина, Г.А. Соловьевой. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Изд-во МГУ, 1989. – 509 с.
8. Чиркин А.А. Практикум по биохимии. – Минск, ООО "Новое знание", 2002.
9. Д.К. Шапиро. Практикум по биологической химии. – Минск: Высшая школа, 1976.
10. Guo Z.-X., Li L., Shen H.-X. // Analytica Chim. Acta. – 1999. – Vol.379. – P. 63–68.

Надійшла до редколегії 1.09.09

УДК 546.312.62.

О. Зенькович, канд. хім. наук

## ОСОБЛИВОСТІ СИНТЕЗУ ВІ-ВМІСНИХ ВТНП СПОЛУК

Проведено порівняльний аналіз літературних даних по синтезу оксидних надпровідних матеріалів, зокрема Ві-вмісних надпровідних купратів. Показано, що в залежності від конкретного продукту ВТНП і галузей його застосування оптимальними можуть виявитися досить різні методи одержання.

*Comparative analysis of literature data of synthesis of oxide superconducting materials, particularly Bi-containing cuprates, have been made. It was shown that depending of HTSC product and field of its using different ways of synthesis can be appropriate.*

**Вступ.** Одержання матеріалів із заданими характеристиками – найбільш актуальна проблема сучасної хімії, зокрема це відноситься до класу оксидних високо-температурних надпровідних матеріалів. Більшість оксидних ВТНП є фазами з доволі складним хімічним складом. Фізико-хімічні властивості цих сполук дуже чутливі до умов синтезу та режиму термообробки, тому вивчення процесів, що відбуваються при різних методах одержання, дозволили вирішити ряд проблем при встановленні взаємозв'язку склад – властивості.

Найчастіше полікристалічні матеріали, що володіють надпровідними властивостями, одержують за керамічною технологією, яка для досягнення повної твердофазної взаємодії реагентів полягає у ретельному механічному перемішуванні вихідних речовин (оксидів, карбонатів, нітратів) і відпалюванні з багаторазовим перетиранням та пресуванням [2, 5, 10, 32].

Застосовується і метод саморозповсюджуваного високотемпературного синтезу (СВС). Так  $YBaCu_3O_{7-z}$  одержують із суміші купруму, ітрію оксиду та барій пероксиду, яку підпалюють, після чого вона розігрівається за рахунок окиснення купруму. Ця реакція проходить за 3 сек. з виходом Y123-фази близько 100% [1, 2, 4, 5].

Досить розповсюджені так звані хімічні методи, що дозволяють підвищити гомогенність матеріалів за рахунок практично молекулярного змішування в розчині [22]. За цими методами вихідні сольові компоненти розчиняють у воді чи в іншому розчиннику, а необхідний продукт виділяють із розчину тим чи іншим шляхом. Досить поширеним методом хімічної гомогенізації є золь-гель метод [2, 5, 9, 13, 17, 18]. Сутність його полягає в тому, що істинні розчини керамікоутворюючих катіонів переводять в золі чи гелі, видаляють розчинник і піддають суху масу термічній обробці. Як вихідні речовини використовують нітрати, ацетати, формиати, алкоксиди, цитрати та ін. Золь-гель метод забезпечує висо-

ку гомогенність матеріалу на ранніх етапах синтезу при відносно низьких температурах і нетривалих проміжках часу термообробки. Головним недоліком цього методу є застосування вуглецьвмісних сполук, при термічному розкладі яких утворюються термостабільні карбонати лужноземельних металів. Одним із методів синтезу керамічних матеріалів є упарювання розчинника [2, 5]. Наприклад, для одержання ітрію-барій купрату суміш гексагідратів нітратів ітрію і купруму з барій карбонатом оброблюється розчином натрій гідроксиду і відмивається водою. До суміші додається еквівалентна кількість мурашиної кислоти. Одержана маса висушується при 85 °С на повітрі і нагрівається у потоці кисню зі швидкістю 20 °С/хв до 920 °С з годинною витримкою при цій температурі і наступним повільним охолодженням до кімнатної температури. За даними рентгенофазового аналізу одержаний матеріал являв собою  $YBaCu_3O_{7-z}$  з домішками незначної кількості барій оксиду. Методи сумішного осадження [3, 5, 6, 8, 12, 20, 29] базуються на взаємодії розчину, що містить компоненти майбутнього керамічного матеріалу, з розчином осаджувача. Як вихідні солі для синтезу використовують нітрати чи хлориди, а як осаджувач – оксалатну кислоту чи калій оксалат, калій чи натрій гідроксиди, диамоніетилоксалат  $(NH_2C_2H_4)_2C_2O_4$  чи ди(триетиламоній) оксалат  $(Et_3NH)_2C_2O_4$ , амоній карбонат чи суміш амоніаку і амоній карбонату. Так, в роботі [8] автори наводять спосіб одержання купрату бісмуту шляхом осадження із суміші розчинів бісмут і купрум нітратів водним розчином натрій гідроксиду і вказують на суттєву залежність даного процесу від рН. Головним недоліком цього методу є можливість неповного осадження одного з компонентів, що може призвести до зміни хімічного складу, а помітна різниця в добутках розчинності може призвести до одержання неоднорідних матеріалів з невідтворюваними властивостями. Слід також відмітити, що сольові продукти, одержані методами суміс-

ного осадження, можуть містити сторонні іони (наприклад, натрію, калію), видалити які не завжди вдається, що значно знижує якість синтезованого матеріалу.

Досить поширеним для одержання ВТНП порошоків є розпилювальна сушка та піроліз аерозолів [2, 5, 33, 34]. Наряду з керамічним та хімічними методами продовжується пошук і розробка криохімічних методів. Суть криохімічних методів [2, 5] зводиться до одержання високодисперсного і високоомогенного сольового (а потім оксидного) прекурсора шляхом швидкого заморожування тонкорозпиленого розчину солей (одержання криогрануляту) і наступного сублімаційного видалення води. Недоліками даного методу є те, що експеримент необхідно проводити в умовах, що виключають протікання фізико-хімічних процесів, які призводять до порушення хімічної і гранулометричної однорідності продукту. Такими процесами можуть бути розшарування розпилюваних мікрокрапель на області збагачені і збіднені розчинником через недостатньо високу швидкість охолодження; підплавлення криогранулята і відповідно сегрегація компонентів в процесі сублімаційної сушки чи при термічній обробці продукту сублімаційної сушки та ряд інших. Тому, щоб одержати максимальною гомогенний продукт, розчин часто розпилюють на масивну охолоджену до температури рідкого азоту металічну пластинку, намагаються замінити, де можливо, розчини нітратів на ацетатні чи нітрат-нітритні, проводять сушку в тонкому шарі при повільному нагріванні до 125 °C у тоці аргону, а висушений сольовий продукт розкладають, вносячи в нагріту до потрібної температури піч. Використання високодисперсних (десятки нанометрів) і високоомогенних прекурсорів, одержаних з використанням засобів криохімічної технології, дозволяє одержати ВТНП-фази, проте даний спосіб є досить складним і трудоемким, а також потребує подальшого вивчення та розробки.

Таким чином, на сьогоднішній день запропонована значна кількість різних методів синтезу ВТНП-матеріалів, кожен з яких характеризується певною сукупністю переваг і недоліків, для усунення яких необхідна подальша теоретична та експериментальна розробка та уточнення. Проте, в залежності від конкретного продукту ВТНП і областей його застосування оптимальними можуть виявитися досить різні методи одержання.

**Об'єкти і методи дослідження.** Серед різноманітних типів оксидних ВТНП особливе місце займають бісмутвмісні фази. В 1988 р. була отримана серія сполук складу  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2}$ , серед яких фаза з  $n = 3$  мала  $T_c = 108 \text{ K}$  [30]. При подальшому вивченні виявилось, що ці сполуки мають цілу низку переваг над іншими ВТНП сполуками: достатньо висока температура переходу у надпровідний стан, відсутність РЗЕ, значно менша деградація. До того ж Bi – вмісні ВТНП матеріали вже знайшли своє застосування. Так перший експериментальний томограф з ВТНП (Bi-2223) котушками побудували Oxford Instruments (Англія) спільно з Siemens (Німеччина) у 1998 р. Ще у 90-х роках були розроблені конструкції першого покоління (G1) ВТНП-дротів і почато їх дослідно-промисловий випуск в США, Японії, країнах Європи і Росії. Дроти виробляються головним чином методом "порошок у трубі". В процесі термохімічної обробки заготівку з срібної трубки або трубки з легованого срібла, заповнюють порошкоподібним ВТНП – надпровідником, формується стрічка з характерним перетином  $4 \times 0,3 \text{ мм}^2$  і довжиною до 1000 м. Стрічкові дроти виготовляються на основі сполуки  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ , в срібній оболонці (Bi 2212/Ag). Не дивлячись на відносно низьку критичну температуру цієї сполуки (близько 90 K), його технологічні властивості і

досяжність високої щільності критичного струму в сильних магнітних полях при температурах 20–30 K перевищують можливості всіх освоєних НТНП-матеріалів при 4.2 K. Цей матеріал має реальну перспективу для застосування в надпровідних пристроях з сильними магнітними полями при робочих температурах поблизу температури рідкого водню або неону. Виробляються також стрічкові дроти на основі сполуки  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  в срібній оболонці (Bi 2223/Ag). В даний час цей матеріал активно використовується в розробках електротехнічного устаткування. Він має критичну температуру 107 K, критичну щільність струму близько  $10^8 \text{ А} \cdot \text{м}^{-2}$  при температурі 77.3 K і полях 1 Тл і менш, а з пониженням робочої температури його характеристики істотно поліпшуються.

Однак дослідження цих сполук виявляють суттєві труднощі в одержанні матеріалів з відтворюваними властивостями. Синтез Bi-вмісних сполук відрізняється певними особливостями через значну складність одержання однофазного продукту. Встановлено, що [14, 31] в однакових вихідних сумішах в залежності від умов синтезу утворюється суміш фаз-гомологів. Тому перед фахівцями постала задача одержання однофазних матеріалів з відтворюваними фізико-хімічними властивостями. Відомо, що Bi-вмісні ВТНП сполуки є складними шаруватими мідьвмісними оксидами структура яких складається з перовскітових блоків, що розміщені між шарами SrO та  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , які забезпечують перовскітовим шарам оточення типу NaCl. Шари чергуються вздовж осі c у послідовності  $(\text{SrO})(\text{OBi})(\text{BiO})(\text{OSr})(\text{O}_2\text{Cu})(\text{Ca-CuO}_2)_{n-1}$ . За даними раніш досліджень, елементарна комірка такої структури є тетрагональною з параметрами  $a \approx b = 5,4 \text{ Å}$  і відмінними c ( $24 \text{ Å}$  для фази 2201 з критичною температурою  $T_c < 80 \text{ K}$ ,  $30 \text{ Å}$  для фази 2212 з низькою  $T_c = 85\text{--}90 \text{ K}$  та  $37 \text{ Å}$  для фази 2223 з високою  $T_c = 110 \text{ K}$ ). Особливістю структури бісмутвмісних ВТНП на відміну від надпровідних сполук в La-(Ba,Sr)-Cu-O та Y-Ba-Cu-O системах є відсутність Cu-O ланцюгів, які відповідають за надпровідність, але загальним структурним мотивом є  $\text{CuO}_2$  площини. Тобто в структурі надпровідних купратів є нерівноцінні зв'язки Cu-O: сильні зв'язки в площині кожного Cu-O шару та значно слабші – в перпендикулярному цим шарам напрямку. Як наслідок, такі надпровідники мають шарувату структуру на відміну від перовскітів з всіма рівноцінними зв'язками Cu-O. Для виконання умови електронейтральності необхідна наявність інших (компенсуючих заряд) шарів або наявність між шарами  $\text{CuO}_2$  діелектричних прошарків. Так у більшості відомих надпровідників чергуються шари  $\text{CuO}_2$  та BaO, SrO,  $\text{BiO}^-$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$  та ін. При зміні числа шарів  $\text{CuO}_2$  виникають гомологічні ряди сполук, що мають споріднену будову. Такі кристалічні структури будуть стійкими, якщо кожен шар в них буде співрозмірний з шарами, що знаходяться вище та нижче цього шара.

Експериментально встановлено, що для виникнення надпровідності необхідно, щоб формальна ступінь окиснення міді в  $\text{CuO}_2$  шарах трохи відрізнялась від +2 і знаходилась в межах від +2,05 до +2,25 (для діркових надпровідників – 123, Bi-, Tl-родина). За даними авторів [31] для всіх трьох Bi-ВТНП фаз 2201, 2212 та 2223 середня ступінь окиснення міді однакова і має значення  $+2,15 \pm 0,03$ . Але проблему кисневої нестехіометрії слід розглядати виходячи з кристалографічних уявлень, враховуючи вплив катіонного розподілення на дану структуру та властивості твердих розчинів. Якщо надлишковий кисень входить у вакансії в кальцієвих шарах, координаційне число Ca повинно змінюватись від 8 до 12, а атоми міді в  $\text{CuO}_2$  шарах набудуть октаедричної

конфігурації, при цьому ступінь їх окиснення підвищується. Якщо фазу 2212 розглядати як вакантну по кисню, в якій навіть при повному окисненні бісмуту до +5, а міді до +3 зайняті не всі кисневі позиції, тоді киснева нестехіометрія пов'язана зі зміненням вмісту кисню в  $\text{Bi}_2\text{O}_2$ -шарах. Але цей варіант не дозволяє описати структури вищих гомологів ряду. Киснева нестехіометрія може змінюватись за рахунок утворення катіонних вакансій в шарах  $\text{SrO}$ , а також внаслідок різних катіонних заміщень [11]. Модуляції решітки, що виникають при цьому, дуже специфічні для різних фаз, але мають і загальні риси. Виникає горизонтальне розширення  $\text{Bi}$ -оточення в напрямленні  $b$ -осі і в  $\text{Bi}_2\text{O}_2$ -шарах утворюються  $\text{Bi}$ -"концентровані" та  $\text{Bi}$ -"дефіцитні" смуги, які добре узгоджуються з вертикальним збільшенням  $\text{Bi}$ - $\text{Bi}$  відстані. Викривлення  $\text{Bi}_2\text{O}_2$ -шарів впливає на розположення перовскітоподібних шарів. Модель структурних модуляцій для іонів всіх шарів надана в [15]. Авторами [21] введений опис геометрії хвильових структур фаз-гомологів з наступними параметрами: товщиною блоку ( $h$ ), що дорівнює усередненій відстані між двома  $\text{Bi}_2\text{O}_2$ -шарами, довжиною хвилі перовскітового шару ( $l$ ) та взаємним зміщенням між верхнім та нижнім шаром ( $q$ ). Згідно цього опису параметр  $a$  для всіх фаз-гомологів зберігається рівним 5,4 Å, але фаза 2201 набуває моноклінної структури з  $b = 26$ ,  $c = 28$ ,  $l = 26$ ,  $h = 12$  Å, а значення  $q$  знаходиться між  $1/4$  та  $1/5$ , що складає 5,2–6,5 Å; фаза 2212 – ромбічну структуру з параметрами  $b = 26$ ,  $c = 30$ ,  $l = 26$ ,  $h = 15$  Å,  $q = 1/2 = 13$  Å; фаза 2223 – також ромбічну структуру з параметрами  $b = 26$ ,  $c = 37$ ,  $l = 26$ ,  $h = 18$ ,  $q = 1/2 = 13$  Å. Цікавим є той факт, що при введенні свинцю параметри ромбічної структури зберігаються, але подовжується період  $l$  до 50 Å та відбувається ліквідація взаємного зміщення шарів ( $q = 0$ ), тобто тип модуляції міняється. Напевно, характер модуляцій, який визначається зміщенням катіонів, впливає на хімічні та фізичні властивості надпровідників.

**Мета даної роботи** – узагальнення літературних результатів по синтезу  $\text{Bi}$ -вмісних надпровідних купратів. На початку досліджень частіше за все оксидні матеріали отримували за допомогою традиційного керамічного методу синтезу – ретельне механічне змішування оксидів (карбонатів), багатократне перетирання та прожарювання одержаної шихти. Цей метод має суттєві недоліки, головні з яких – неоднорідність змішування реагентів, тривалість термічної обробки, легкість одного з компонентів ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ). Оптимізації умов синтезу  $\text{Bi}$ -вмісних ВТНП по температурі і часу присвячено багато робіт, найбільш систематизовані результати приведені в роботах [7, 24]. Синтез з оксидно-карбонатної шихти ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CuO}$ ) проводять в дві стадії: попередній відпал при 800 °C протягом 24 годин прекурсору, що не містить бісмуту, перетирання порошку з додаванням розрахованої кількості оксиду вісмуту, пресування і відпал таблеток при більш високих температурах. Активне утворення фаз відбувається при температурах 800–885 °C. Всі спроби отримати чисту фазу 2212 виявились марними. Процес відбувається у декілька стадій з поступовим утворенням фаз 2212 і 2223, а також домішок  $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$ ,  $(\text{Ca}, \text{Sr})\text{BiO}_{3-x}$  [13, 16, 19], більшість яких зникають по мірі збільшення часу відпалу. Встановлено, що фаза 2223 утворюється при температурах 870–885 °C безпосередньо перед плавленням, коли в зразку з'являються сліди розплаву. Час утворення цієї сполуки дуже великий – 100–300 годин. Спроби скоротити його за допомогою різних способів обробки шихти виявились марними. Найбільш сприятлива температура для утворення фази 2212 становить 860–

870 °C. При підвищенні температури починається плавлення зразків, після якого  $T_c$  не піднімається вище 60 K. Необхідність ретельного контролю складу сполук для одержання однофазних зразків фаз 2223 підкреслена авторами [11]. Показано, що фаза 2212 має тенденцію до утворення в разі підвищення концентрації  $\text{Sr}$ . При надлишку  $\text{Bi}$  легше утворюється фаза 2201, а нестача  $\text{Bi}$  або  $\text{Sr}$  сприяє утворенню суміші фаз 2223 та 2212. В результаті досліджень автори [11] запропонували найбільш ідеальний склад зразків  $\text{Bi}_{1,84}\text{Pb}_{0,34}\text{Sr}_{1,91}\text{Ca}_{2,0}\text{Cu}_{3,0}\text{O}_{10}$  з високою  $T_c$  та майже однофазний. Введення в систему свинцю дозволило полегшити утворення фази 2223 і тому практично всі дослідження по вибору умов синтезу виконані на складах 2223 або 1112, що містять свинець [23, 26]. Автори [28] показали, що фаза загального складу  $\text{Bi}_{4,48}\text{Sr}_{3,37}\text{Ca}_{3,71}\text{Cu}_6\text{O}_x$  на повітрі утворюється при температурі 880 K, в той час як заміщення 30%  $\text{Bi}$  на  $\text{Pb}$  сприяє зниженню температури утворення до 865 K. Результати по вивченню впливу середовища прожарювання на кінетику формування  $\text{Bi}$ -вмісних ВТНП фаз та їх надпровідних властивостей досить численні, але часто протиречиві [25]. Вибір дуже важливого у практичному відношенні режиму охолодження проводили за двома типам: охолодження зразків до температури загартування з наступним охолодженням поза піччю та охолодженням при постійному лінійному зниженні температури. Однак деякі дослідники вважають, що кращі результати досягаються при гартуванні зразків в рідкому азоті [16]. В інших джерелах [25] зазначаються, що високотемпературна фаза з  $T_c = 110$  K не утворюються в випадку холодного загартування. Автори провели цікаве дослідження зразків, перевіряючи залежність надпровідних властивостей від часу відпалу та способу охолодження. Виявилось, що зразки одного складу, час відпалу яких менше 20 годин, є типовими напівпровідниками і при повільному охолодженні, і при охолодженні в рідкому азоті. Зі збільшенням часу відпалу матеріал переходить у надпровідний стан. Переохолоджені зразки показали дві критичні температури переходу в надпровідний стан при 80 K та при 105–120 K, в той час як загартовані зразки – велика увага дослідників приділяється шляхом оптимізації режиму синтезу високотемпературної фази 2223 для одержання зразків з тільки 80 K. Вплив середовища відпалу і швидкості охолодження самим тісним чином пов'язано з кисневою нестехіометрією. Цьому питанню низка робіт, але остаточних висновків у них не зроблено [23, 26]. Вважають, що проблему кисневої нестехіометрії слід, розглядати, виходячи з кристалографічних представлень з урахуванням впливу катіонного розподілу на реальну структуру і властивості твердих розчинів. Як вже вказувалося, структурний мотив надпровідних фаз системи  $\text{Bi-Sr-Ca-Cu-O}$  складається з чергування вздовж осі  $c$  перовскітоподібних фрагментів і блоків типу  $\text{NaCl}$ . Якщо надлишковий кисень може входити в вакансії в кальцієвих шарах, координаційне число  $\text{Ca}$  повинно змінюватись від 8 (куб) до 12 (кубооктаедр), а атоми міді в  $\text{CuO}_2$ -шарах мають октаедричну координацію, при чому ступінь їх окиснення підвищується. Фази 2212 можна розглядати як вакантні по кисню, в яких навіть при повному окисненні бісмуту до +5 і міді до +3 зайняті не всі кисневі позиції. Така киснева нестехіометрія сполуки пов'язана з зміною вмісту кисню в  $\text{Bi}_2\text{O}_2$ -шарах, формулу яких можна записати як  $(\text{Bi}_2\text{O}_{4-x})$ , де  $0 < x < 2$ . Реалізація цієї моделі та інших на теперішній час не підтверджена, що в більшій мірі пояснюється тяжкістю експериментального підтвердження такого роду гіпотез.

Оскільки Ві-кераміка в багатьох випадках є багатофазовою, то при синтезі Ві-2223 значна увага дослідників приділяється методам оптимізації такого режиму її синтезу, щоб вона містила мінімальну кількість домішок 2212 та 2201, які мають більш низькі критичні температури. Так авторами [28] при тривалому синтезі (200–300 годин) були одержані зразки з відносним об'ємом фази 2223, що перевищує 95% та значенням нульового опору при 107–109 К.

Якщо синтез монокристалів чистих фаз 2201 та 2212 із розтопленої суміші вихідних компонентів Ві-кераміки вже здійснений, то питання одержання монокристалів однофазної фази складу 2223 залишається поки ще відкритим. В останній час став розповсюдженим процес одержання вісмуткової кераміки через склоподібний стан системи Ві-Sr-Ca-Cu-O (відпал при температурі 1150 °С з утворенням розплаву, якій після цього швидко охолоджується). Цей спосіб забезпечує одержання високоцілних ВТНП-матеріалів, а утворення надпровідних фаз краще контролювати у випадку гомогенного скла, ніж суміші кальцинованих оксидів.

Все більше значення набувають і методи хімічної гомогенізації. Сюди відноситься сумісне осадження оксалатів компонентів вісмуткової кераміки водним та водно-етанольним розчинами оксалатної кислоти. Співосадження проводять із розчинів нітратів або ацетатів при рН до 3,5, що утворюється за допомогою NaOH. Осад висушують та кальцинують при 900 °С протягом 20 хв, а потім 7 годин при 800 °С та охолоджують до кімнатної температури. Додавання спирту в осаджувач призводить до кращого випадання осаду, внаслідок висолуючої дії спирту [27]. Як осаджувач було запропоновано і оксигінолін. Осадження проводять із водних та водно-ацетонових розчинів при рН 5,0, який утворюється ацетатом амонію. Кераміка, одержана після тривалого відпалу на повітрі та в кисні, охолодження гартуванням, являла собою чисту фазу 2212 з параметрами тетрагональної кристалічної ґратки  $a = b = 0,539$  нм,  $c = 3,054$  нм. Автори відмічають перспективність методу завдяки мінімальному вмісту домішкових фаз в одержаному напівпровіднику [27].

Методи хімічної гомогенізації при одержанні бісмуткової кераміки ще не набули широкого розповсюдження, однак їх використання особливо перспективне в тонкоплівочній технології синтезу ВТНП матеріалів.

**Висновки.** Таким чином, особливість синтезу вісмуткових надпровідників в значній мірі визначається тим, що надпровідність в них сильно залежить від катіонної стехіометрії, яка в свою чергу визначає кристалографічні особливості структури, електронний стан, кисневу нестехіометрію. Синтез ускладнюється розшаруванням вихідних реагентів, їх леткістю, хімічною активністю, взаємодією з матеріалами тиглів, в яких проводять синтез. Однією з необхідних умов успішного проведення синтезу є одержання вихідної шихти з високим ступенем однорідності та дисперсності, з високою реакційною здатністю. Це полегшить утворення однофазної оксидної Ві-ВТНП кераміки з заданою структурою.

1. Мержанов А.Г., Боровинская И.П. Метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // ДАН СССР. – 1972. – Т. 204. – С. 366. 2. Можаяв А.П., Першин В.И., Шабатин В.П. Методы синтеза высокотемпературных сверхпроводников // Журнал всеоюзного химического общества им. Д.И. Менделеева. – 1989. – Т. 34, №4. – С. 504–508. 3. Недилько С.А., Голубева И.В., Зенькович Е.Г. и др. Влияние замещения в ВТСП фазах  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$  // Укр. хим. журн. – 2002. – Т. 68, №8. – С. 82–85. 4. Пономарев В.И., Пересада А.Г., Нерсисян Н.Д. Оценка времени образования фазы Y-123 в процессе самора-

спространяющегося высокотемпературного синтеза // Сверхпроводимость: физика, химия, техника. – 1990. – Т. 3, №12. – С. 2813–2814. 5. Третьяков Ю.Д., Гудилин Е.А. Химические принципы получения металлооксидных сверхпроводников. // Успехи химии. – 2000. – Т. 69, №1. – С. 1–34. 6. Третьяков Ю.Д., Олейников Н.Н., Вертегел А.А. Гомогенные солевые и гидроксидные системы как прекурсоры для получения керамических порошков // Журнал неорганической химии. – 1996. – Т. 41, №3. – С. 934–940. 7. Третьяков Ю.Д., Оськина Т.Е., Путьяев В.Н. Проблемы синтеза и термообработки висмут-стронций-кальциевых сверхпроводящих купратов // Журн. неорг. химии. – 1990. – Т. 35, № 7. – С. 1635–1643. 8. Юхин Ю.М., Афонина Л.И., Лимасова Т.И., Данилова Л.Е. Синтез купрата висмута // Неорг. материалы. – 1995. – Т. 31, №2. – С. 240–243. 9. Aoki A. Preparation of high-quality Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O oxide precursor by the citrate gel process // Japan. J. Appl. Phys. – 1990. – Vol. 29, №2. – P. L270–L272. 10. Drozd V.A., Baginski I.I., Nedilko S.A., Mel'nikov V.S. Sol-gel synthesis and structural features of  $\text{Sm}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_y$  and  $\text{Eu}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_y$  solid solutions // Rus. J. Inorg. Matter. – 2002. – Vol. 47, №8. – P. 1110. 11. Endo U., Koyma S., Kawai T. Composition Dependence of the Superconducting Properties of Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O // Jpn. J. Appl. Phys. – 1988. – Vol. 28. – P. L190–195. из статьи 15. 12. Grader G.S., Yossefov P., Reisner G.M., Sher G.E. Synthesis of Nd123 superconducting powder via oxalate coprecipitation // Physica C. – 1997. – Vol. 290. – P. 70–88. 13. Halim S.A., Khawaldeh S.A., Mohamed S.B., Azhan H. Superconducting properties of  $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  system derived via sol-gel and solid state routes // Materials Chemistry and Physics. – 1999. – Vol. 61, №3. – P. 251–259. 14. Hazen R.M., Prewitt C.T., Angel R.J. et al. Superconductivity in the high-Tc bismuth calcium strontium copper oxide system phase identification // Phys. Rev. Lett. – 1988. – Vol. 60, №12. – P. 1174–1177. 15. Horiuchi S., Maeda H., Tanaka Y. Structural Analysis of the  $\text{Bi}_2(\text{Sr}, \text{Ca})_3\text{Cu}_2\text{O}_{8.2}$  Superconducting Crystal Based of the Computer Simulation of URTEM Images // Jpn. J. Appl. Phys. – 1988. – Vol. 27. – P. L1172–1175. из статьи 23. 16. Jayaram B., Lanchester P.S., Weller M.T., et al. Stabilization of the 110 K phase in lead-substituted bismuth strontium calcium copper oxide // J. Phys.: Condens. Matter. – 1989. – Vol. 1, №2. – P. 477–484. 17. Kakihana M. Invited review "sol-gel" preparation of high temperature superconducting oxides // J. Sol-Gel Science and Technology. – 1996. – Vol. 6. – P. 7–55. 18. Kakinaka M., Kato S., Petrykin V. et al. A simple and reproducible way to synthesize  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$  under 1 atm of oxygen by amorphous citrate method. // Physica C. – 1999. – Vol. 321. – P. 74–80. 19. Kim C.J., Rhee C.K., Lee H.G. et al. The formation of the high-Tc phase in the lead-doped bismuth strontium calcium copper oxide system // Jpn. J. Appl. Phys. – 1989. – V. 28. – № 1. – P. L45–L48. 20. Kini N.S., Umarji A.M. Influence of synthesis route of structural phase transition in  $\text{YBa}_{2-x}\text{La}_x\text{Cu}_3\text{O}_y$  ( $0 < x < 0,20$ ). // Physica C. – 2001. – Vol. 349. – P. 257–264. 21. Matsui Y., Horiuchi S. Geometrical Relations of Various Modulated Structure in Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O Superconductors and Related Compounds // Jpn. J. Appl. Phys. – 1988. – Vol. 27. – P. L2306–2310. из статьи 5. 22. Metlin Yu.G., Tretyakov Yu.D. Chemical routes for preparation of temperature superconducting oxide high powders and precursors for superconducting ceramics, coatings and composites. // J. Matter. Chem. – 1994. – Vol. 4, №11. – P. 1659–1665. 23. Narumi S., Ohisu H., Iguchi I., Voshizaki R. Synthesis of 110 K bismuth (lead) strontium calcium copper oxide superconductors // Jpn. J. Appl. Phys. – 1989. – Vol. 28, № 1. – P. L27–L30. 24. Ono A. Crystallization of 107 K superconducting phase and partial melting in the bismuth-(lead)-strontium-calcium-copper-oxygen system // Jpn. Appl. Phys. – 1988. – Vol. 27, № 12. – P. L2276–L2279. 25. Ono A. Compositional dependence of the superconducting transition temperatures of the low-Tc bismuth lead strontium calcium copper oxides // Jpn. Appl. Phys. – 1989. – Vol. 28, №1. – P. L54–56. 26. Oota A., Kiriigashi A., Sasaki Y., Ohda K. The effect of lead addition on superconductivity in bismuth-strontium-calcium-copper oxide // Phys. Rev. – 1988. – Vol. 27, №12. – P. L2289–L2292. 27. Paz-Pujalt G.R. Solid state reactions in the formation of Bi-Sr-Ca-Cu-oxide superconductor from metallo-organic precursors // Physica C. – 1990. – Vol. 166. – P. 177–184. 28. Ramesh R., Thomas G., Green S. et al. Microstructure of lead-modified bismuth calcium strontium copper oxide superconductor // Appl. Phys. Lett. – 1988. – Vol. 53, №18. – P. 1759–1761. 29. Shei C.Y., Liu R.S., Chang C.T. Coprecipitation process for the preparation of superconductive Bi-Sr-Ca-Cu oxides // Materials Letters. – 1990. – Vol. 9, №2. 3. – P. 105–108. 30. Tarascon J.M., McKinnon W.R., Barboux P. et al. Preparation, structure and properties of the superconducting compound series  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_y$  with  $n = 1, 2$  and 3 // Phys. Rev. B. – 1988. – Vol. 2, № 13. – P. 8885–8895. 31. Tarascon J.M., Le Page Y., Barboux P. et al. Crystal substructure and physical properties of the superconducting phase  $\text{Bi}_4(\text{Sr}, \text{Ca})_6\text{Cu}_4\text{O}_{16+x}$  // Phys. Rev. B. – 1988. – Vol. 37, №16. – P. 9382–9389. 32. Tretyakov Yu.D. Goodilin E.A. Fundamental chemical aspects of the synthesis of neodymium-barium cuprates // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2001. – Vol. 46, №3. – P. S203–S234. 33. Tsetsekou A., Georgiopoulos E., Andreouli C. Development of superconducting  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  powders by spray drying // Supercond. Sci. and Technol. – 2002. – Vol. 15, №11. – P. 1610–1616. 34. Van Driessche I., Schoofs B., Bruneel E., Hoste S. The effect of processing conditions on the properties of spray dried  $\text{Nd}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  Ag composite superconductors // Journal of the European Ceramic Society. – 2004. – Vol. 24, №6. – P. 1823–1826.

Надійшла до редколегії 25.04.09

УДК 546.65+539.26+535.37

Т. Крачко, студ., В. Труш, канд. хім. наук, Т. Слива, канд. хім. наук, Є. Труш, канд. хім. наук, І. Коновалова, асп.

## СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕТРАКІС-КОМПЛЕКСІВ ЛАНТАНОЇДІВ З ДИМЕТИЛ-*p*-ТОЛУІЛСУЛЬФОНІЛАМІДОФОСФАТОМ

Синтезовано та виділено в кристалічному стані ряд координаційних сполук лантаноїдів (III) на основі диметил-*p*-толуїлсульфоніламідифосфату складу  $\text{Na}[\text{LnL}_4]$ , де  $\text{Ln} = \text{La-Lu}$  (окрім  $\text{Pm}$ );  $\text{HL} = p\text{-CH}_3(\text{C}_6\text{H}_4)\text{SO}_2\text{N}(\text{H})\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_3)_2$  – диметил-*p*-толуїлсульфоніламідифосфат. На підставі ІЧ спектрів зроблено висновок про бідентатну координацію ліганду  $\text{L}^-$  через атоми кисню фосфорильної та сульфонільної груп. Методом повного РСТА досліджено структуру комплексу  $\text{Na}[\text{LnL}_4]$ . Будова координаційної сфери атому лантану ( $\text{KЧ} = 8$ ) охарактеризована як викривлений додекаедр, що утворює за рахунок бідентатно-циклічної координації 4-х ацідо-лігандів.

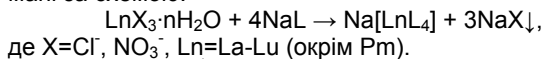
The row of lanthanide (III) coordination compounds with dimethyl-*p*-toluylsulphonilamidophosphate of the composition  $\text{Na}[\text{LnL}_4]$ , where  $\text{Ln} = \text{La-Lu}$  (except  $\text{Pm}$ );  $\text{HL} = p\text{-CH}_3(\text{C}_6\text{H}_4)\text{SO}_2\text{N}(\text{H})\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_3)_2$  – dimethyl-*p*-toluylsulphonylamidophosphate have been synthesized and isolated in crystalline state. Based on the IR spectra the bidentate coordination of ligand  $\text{L}^-$  via the oxygens of phosphoryl and sulphonyl has been concluded. The complex  $\text{Na}[\text{LaL}_4]$  was investigated by means X-ray diffraction. The coordination sphere of lanthanum atom has been characterized as distorted dodecahedron.

**Вступ.** Важливе місце в сучасній координаційній хімії займають амполідентатні ліганди, серед яких особливий інтерес викликають бідентатно-хелатуючі  $\beta$ -дикетони та їх гомо- та гетеродонорні структурні аналоги, які у більшості випадків утворюють міцні комплекси з іонами  $d$ - та  $f$ -металів [4]. Модифікація функціональних замісників біля донорних груп класичних сполук дозволяє одержувати на їх основі нові люмінофорні, рентгено-оптичні, магнітні матеріали тощо. З цієї точки зору цікавими об'єктами є карбациламідифосфати (КАФ) – близькі структурні аналоги  $\beta$ -дикетонів, в яких одна з двох карбонільних груп заміщена на фосфорильну, а метиленова група – на імідну. Ліганди сульфамідного типу можна розглядати, як аналоги КАФ лігандів, в яких карбонільну групу замінено на сульфонільну. Такі сполуки відомі з літератури та виявляють біологічну активність, широко використовуються як інгібітори, бактерицидні засоби, пестициди. Однак інформація про використання фосфорильованих сульфамідів у якості лігандів для синтезу координаційних сполук, зокрема лантаноїдів, в літературі досить обмежена.

Тому метою даної роботи є синтез комплексів РЗЕ з диметил-*p*-толуїлсульфоніламідифосфатом (HL), вивчення їх властивостей, спектральних та структурних характеристик.

**Об'єкти та методи дослідження.** Синтез комплексів  $\text{Na}[\text{LnL}_4]$ . Диметил-*p*-толуїлсульфоніламідифосфат та його натрієву сіль отримано і ідентифіковано згідно з [2, 3]. Синтез координаційних сполук здійснено за реакцією обміну в ізопропанольно-ацетоновому розчині, якщо в якості вихідних речовин використані нітрати лантаноїдів (III), та в ізопропанольно-метанольному, коли бралися хлориди лантаноїдів. Також в якості вихідних речовин використані натрієва сіль ліганду (NaL) та ортоетилформіат (ОЕФ) (в еквімолярному до кристалізаційної води співвідношенні) в якості дегідруючого агента.

Координаційні сполуки складу  $\text{Na}[\text{LnL}_4]$  були отримані за схемою:

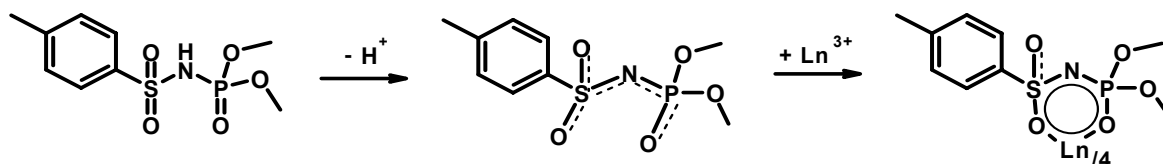


Наважку  $5 \cdot 10^{-4}$  моль  $\text{LnX}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  розчиняли в 7 мл ацетону (метанолу) і додавали стехіометричну (по відно-

шенню до кристалізаційної води) кількість триетилортоформіату. Розчин нагрівали до повного розчинення солі, приливали його до 0,6025 г (0,002 моль) NaL у 5 мл ацетону (метанолу). При цьому спостерігалось осадження нітрату (хлориду) натрію. До розчину додавали 20 мл киплячого ізопропанолу і одержану суміш фільтрували на паперовому фільтрі ("синя стрічка"). Отримані розчини повільно випаровували на повітрі до об'єму ~1 мл, після чого спостерігали утворення кристалів призматичного габітусу, які відфільтровували, промивали холодним ізопропіловим спиртом та висушували. Тверді речовини мали більш інтенсивне забарвлення, ніж вихідні солі лантаноїдів. Вихід комплексів наближався до кількісного.

**Аналіз і фізико-хімічні методи дослідження.** За результатами трилонометричного титрування на метал склад синтезованих сполук відповідає формулі  $\text{Na}[\text{LnL}_4]$ . Метод ІЧ спектроскопії використовували для попереднього аналізу способу координації ліганду. ІЧ спектри в області  $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$  записували на приладі UR-10 (зразок у вигляді таблеток у KBr). Кристалографічні виміри проводили з використанням дифрактометра Siemens SMART CCD (графітовий монохроматор,  $\text{Mo-K}\alpha$  випромінювання,  $\lambda = 0,071073\text{ нм}$ ,  $\omega$  - сканування,  $\Delta\omega 0,2^\circ$ , час експозиції 30 сек. на кадр, емпірична корекція на поглинання проводили за допомогою SADABS).

**Результати та їх обговорення.** ІЧ спектроскопія. Порівнюючи ІЧ спектри отриманих координаційних сполук, вільного ліганду і його натрієвої солі, можна помітити певні закономірності у зсувах деяких смуг поглинання та визначити спосіб координації ліганду й тип координованих груп. В табл. 1 наведені значення смуг поглинання в ІЧ спектрах синтезованих сполук. У спектрі вільного диметил-*p*-толуїлсульфоніламідифосфату (HL) широка смуга поглинання в області  $2967\text{ см}^{-1}$  належить до валентних коливань  $\nu(\text{NH})$ . Уширення останньої пов'язано з тим, що протон імідної групи в HL бере участь в утворенні водневого зв'язку. Відсутність смуг поглинання в спектрах натрієвої солі та комплексів в області  $\text{N-H}$  коливань свідчить про існування його у депротонованій формі. Очевидно, що при депротонуванні та, в подальшому, при координуванні ліганду кратність зв'язків  $\text{S} = \text{O}$  та  $\text{P} = \text{O}$  зменшується:



Це відображається у зниженні відповідних частот коливань  $\nu(\text{SO}_2)$  і  $\nu(\text{P}=\text{O})$ .

Спосіб координації L<sup>-</sup> можна встановити шляхом порівняння ІЧ спектрів досліджуваних сполук і NaL. Оскільки значення  $\Delta\nu(\text{SO}_2) = 15\text{--}20\text{ см}^{-1}$ , можна вважати, що депротонований ліганд координується через атом кисню сульфонільної групи. Порівняльний аналіз ІЧ спектральних даних для комплексів із натрієвою сіллю виявив низькочастотний зсув смуги поглинання  $\nu(\text{P}=\text{O})$ , приблизно на  $30\text{--}20\text{ см}^{-1}$ , що доводить наявність координаційного зв'язку M-L через атом кисню фосфорильної групи. Положення інших смуг поглинання у спектрах досліджених сполук не є інформативним.

Для підтвердження висновків щодо способу координації фосфорильних лігандів, встановлення структурних особливостей синтезованих сполук, геометрії оточення катіону  $\text{Na}^+$  було використано метод РСТА. На рис. 1(а) представлено фрагмент будови  $\text{Na}[\text{LaL}_4]$ . Комплекс являє собою 1D-полімерну архітектуру, в якій катіони натрію, що розміщені на одній осі, пов'язують комплексні аніони в зигзагоподібний ланцюг (рис. 1(б)). У кристалічній ґратці відсутні короткі контакти між ланцюгами, а їх взаємна орієнтація та конфігурація обумовлені Ван-дер-Ваальсовою взаємодією та ефектами

упаковки. Дистанції Na-La, Na-Na та La-La (остання пара при атомі натрію) 5.66, 11.05 та 11.32 Å відповідно, а значення кута Na-La-Na становить  $155^\circ$ .

Таблиця 1  
Основні смуги поглинання в ІЧ спектрах синтезованих сполук ( $\text{см}^{-1}$ )

| Сполука | $\nu(\text{NH})$ | $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$ | $\nu(\text{P}=\text{O})$ | $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$ |
|---------|------------------|--------------------------------|--------------------------|-------------------------------|
| HL      | 2967             | 1342                           | 1234                     | 1168                          |
| NaL     | –                | 1271                           | 1186                     | 1131                          |
| La      | –                | 1250                           | 1169                     | 1124                          |
| Ce      | –                | 1252                           | 1171                     | 1119                          |
| Pr      | –                | 1251                           | 1157                     | 1123                          |
| Nd      | –                | 1250                           | 1162                     | 1117                          |
| Sm      | –                | 1250                           | 1167                     | 1121                          |
| Eu      | –                | 1253                           | 1159                     | 1123                          |
| Gd      | –                | 1253                           | 1176                     | 1124                          |
| Tb      | –                | 1253                           | 1175                     | 1123                          |
| Ho      | –                | 1255                           | 1178                     | 1124                          |
| Er      | –                | 1254                           | 1164                     | 1121                          |
| Tm      | –                | 1257                           | 1178                     | 1118                          |
| Yb      | –                | 1257                           | 1178                     | 1124                          |
| Lu      | –                | 1255                           | 1176                     | 1121                          |
| Y       | –                | 1247                           | 1166                     | 1121                          |

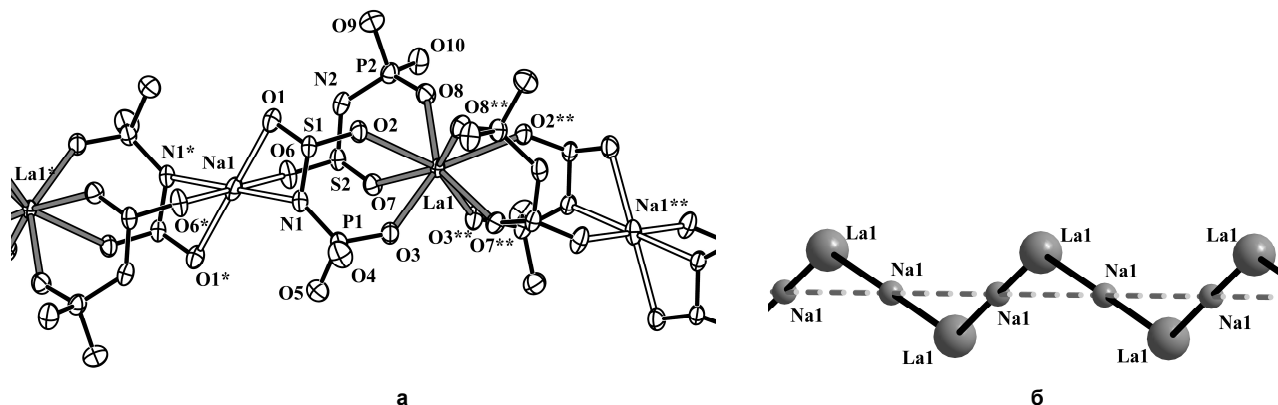


Рис. 1. Фрагмент будови тетракіс-комплексу лантану (а). Протони та атоми вуглецю не показані. Взаємне розташування у просторі іонів  $\text{Na}^+$  та  $\text{La}^{3+}$  (б)

Полімерна будова комплексу обумовлена містковою функцією ліганду: атоми кисню сульфамідних груп, які не залучені до лантанового хелатного металоциклу та атоми азоту утворюють контакти з іоном натрію. Координаційний поліедр представляється у вигляді викривленого октаедру (рис.2 (а)) – дані по геометрії подано в табл. 2. Атоми кисню сульфамід-

них груп не є еквівалентними: значення відстаней O-Na та N-Na в плоскому чотиричленному SONaN металоциклі ( $\angle_{\text{торс}} \text{SONaN} = 6.75^\circ$ ) на  $0.09\text{--}0.11\text{ Å}$  збільшені в порівнянні з такими для аксіальних Na-O-контактів, які, в свою чергу, майже на  $0.05\text{ Å}$  перевищують суму іонних радіусів ( $\Sigma r(\text{Na}^+ - \text{O}^{2-}) = 2.34\text{ Å}$  [1]).

Основні геометричні параметри поліедру натрію

| Зв'язок | Å     | Кут        | °      | Кут        | °      |
|---------|-------|------------|--------|------------|--------|
| O1-Na1  | 2.465 | O6-Na1-O6  | 180.00 | N1-Na1-O6  | 85.66  |
| O6-Na1  | 2.387 | N1-Na1-N1* | 179.99 | N1-Na1-O1* | 121.87 |
| N1-Na1  | 2.500 | O1-Na1-O1* | 180.00 | N1-Na1-O1  | 58.13  |

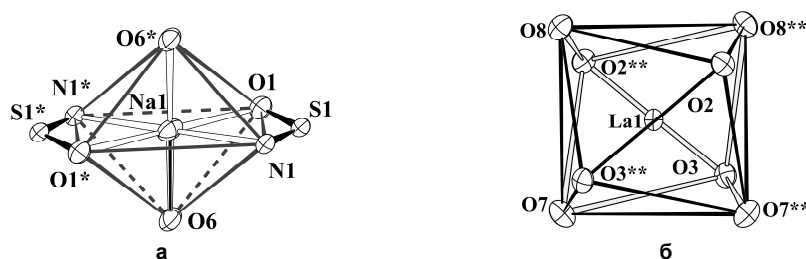


Рис 2. Будова координаційних поліедрів атому натрію (а) та атому лантану (б)

Таблиця 2.

Лантан-вмісні халатні метало цикли мають типову для аналогічних комплексів конфігурацію [6]. Параметри дієдральних кутів в трапецоїдах у поліедри лантану складають:  $\delta_1 = 18.9^\circ$ ,  $\delta_2 = 29.9^\circ$ ,  $\delta_3 = 18.9^\circ$ ,  $\delta_4 = 29.9^\circ$  (для ідеального додекаедра відповідні кути дорівнюють  $\delta_1 = \delta_2 = \delta_3 = \delta_4 = 29.5^\circ$ ), тому координаційний поліедр атому лантану (КЧ = 8) можна інтерпретувати як викривлений додекаедр [5]. Застосування допоміжного параметру  $\phi$  ( $\phi_1 = \phi_2 = 6^\circ$ ) також підтверджує вибір викривленого додекаедра.

Висновки. Синтезовано, виділено в кристалічному стані координаційні сполуки лантановидів  $\text{Na}[\text{LnL}_4]$  на основі диметил-*п*-толуїлсульфоніламідодифосфату. Сполуки досліджено методом ІЧ спектроскопії та РСТА. Запропоновано бідентатний спосіб координації координованих лігандів. Розшифровано кристалічну структуру  $\text{Na}[\text{LaL}_4]$ .

УДК 546.34'42'654'73

С. Неділько, д-р хім. наук, І. Фесич, студ., О. Дзязько, канд. хім. наук, В. Дрозд, канд. хім. наук, І. Багінський, канд. хім. наук

### ФАЗОУТВОРЕННЯ В СИСТЕМІ $\text{La} - \text{Li} - \text{Sr} - \text{Co} - \text{O}$

*Синтезовано сполуки загального складу  $\text{La}_{1-3x}\text{Li}_x\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-5}$  ( $0 \leq x \leq 0,33$ ). За результатами рентгенофазового аналізу встановлено межі існування твердих розчинів в системі  $\text{La} - \text{Li} - \text{Sr} - \text{Co} - \text{O}$ , побудовано концентраційні залежності параметрів кристалічної комірки від ступеня заміщення. Знайдено кореляцію між величиною кисневої нестехіометрії та структурними характеристиками цих оксидних матеріалів. Досліджено їх електрофізичні властивості.*

*A number of compounds, which correspond to composition of  $\text{La}_{1-3x}\text{Li}_x\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-5}$  ( $0 \leq x \leq 0,33$ ) have been synthesized. Limits of existence of solid solutions in the  $\text{La} - \text{Li} - \text{Sr} - \text{Co} - \text{O}$  system were found using XR analysis, concentration dependencies of crystal lattice parameters on substitution degree have been plotted. The correlation between a value of oxygen nonstoichiometry and structure characteristics of the oxide materials has been found. Their electro physical properties were investigated.*

**Вступ.** В останні роки значно загострилася проблема розробки та вдосконалення джерел енергії, які не пов'язані з використанням традиційних паливних ресурсів. Це обумовлено ускладненням екологічної ситуації в промислово розвинених регіонах та поступовим виснаженням родовищ вугілля, нафти та газу. Як автономні джерела енергоживлення традиційно використовуються акумуляторні батареї, які не в повній мірі задовольняють вимогам за собівартістю, енергоемністю та екологічною безпекою. Найбільш широко використовуються свинцеві, нікель-кадмієві, нікель-металгідридні акумулятори, які характеризуються низькою питомою енергією та містять високотоксичні метали. У зв'язку з цим актуальною є проблема розробки нових хімічних джерел струму, таких як літєві, які мають високу питому енергію та є більш екологічно безпечними.

Лантан-стронцієві кобальтати  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-5}$  зі структурою перовскіту знаходять останнім часом широке застосування як електродів різних електрохімічних пристроїв та каталізаторів догорання вихлопних газів. Є відомості про те, що кобальтати лантану, які леговані лужно-земельним металом мають дуже велику електропровідність та характеризуються високою каталітичною активністю [8, 7]. Одним із методів отримання таких сполук є метод сумісного осадження компонентів (СОК), що потребує низьких енергетичних затрат та дозволяє отримувати матеріали з високим ступенем однорідності.

**Об'єкти й методи їх дослідження.** У літературі знайдено велику кількість публікацій, які присвячено дослідженню властивостей перовскітоподібних сполук  $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{CoO}_{3-5}$  ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) та встановленні впливу природи та концентрації замісника на електричні, магнітні та каталітичні характеристики матеріалів. Відомо, що заміщення іону  $\text{La}^{3+}$  на іон  $\text{M}^{2+}$  призводить до порушення електронейтральності складного оксиду та виникнення, як наслідок, еквівалентної кількості кисневих

*Робота виконана за підтримки Державного фонду фундаментальних досліджень (ДФФД) МОН України (проект F25/193-2008).*

1. Бокий Г.Б., Кристаллохимия. М., "Наука", 1971. 2. Кирсанов А.В., Шевченко В.И. Эфиры арилсульфонимидофосфорных кислот // Журн. Общ. Химии. – 1954. – Т. 24. – с. 474–484. 3. Левченко Е.С., Кирсанов А.В. Реакция пятихлористого фосфора с N-хлорпроизводными арилсульфамидов // Журн. Общ. Химии. – 1959. – Т. 29. – с. 1813. 4. Скопенко В.В., Амиханов В.М., Слива Т.Ю., и др. Различные типы металло-комплексов на основе хелатообразующих  $\beta$ -дикетонных и их структурных аналогов // Успехи химии. – 2004. – Т. 73, № 8. – С. 797–813. 5. Порай-Кошиц М.А., Асланов Л.А. Некоторые аспекты стереохимии восьмикоординационных комплексов // Журн. структ. химии. – 1972. – Т. 13. – №2. – с. 266–276. 6. Moroz O.V., Shishkina S.V., Trush V.A., et al., Catena-poly[neodymate(III)bis[*l*-dimethyl(phenylsulfonyl)amidophosphato]sodium(I)-bis[*l*-dimethyl(phenylsulfonyl)amidophosphato]] // Acta Cryst., Sect E 63 – 2007 – m3175-m3176.

Надійшла до редколегії 10.12.09

вакансій для компенсації надлишкового позитивного заряду в катіонній підґратці, що в свою чергу вносить вклад в електрофізичні та магнітні властивості сполук. З огляду на це, особливо цікавим стає дослідження ізовалентно заміщених твердих розчинів  $\text{La}_{1-3x}\text{Li}_x\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-5}$ . Можна припустити, що в таких сполуках величина нестехіометричного кисню  $\delta$  буде залежати від температури  $T$  та тиску кисню  $p(\text{O}_2)$ . Тому нами була поставлена задача вивчити процеси фазоутворення в системі  $\text{La} - \text{Li} - \text{Sr} - \text{Co} - \text{O}$ , визначити структурні параметри утворених індивідуальних сполук, вивчити кисневу нестехіометрію та дослідити електрофізичні властивості складних оксидів.

Синтез цих сполук було здійснено із використанням попередньо одержаного за методом сумісного осадження компонентів прекурсору. Переваги цього методу полягають не тільки в однорідності отриманого матеріалу, але й в зниженні температури синтезу сполук на 300–400 °С. Як вихідні реагенти для синтезу складних оксидів використовувались розчини азотнокислих солей лужноземельних металів, кобальту та лантану, карбонат літію (кваліфікація "х.ч." або "ч.д.а."). Аналіз розчинів на вміст іонів металів проводили трилонометрично:  $\text{La}$ ,  $\text{Co}$  – прямим титруванням з індикатором ксиленоловим оранжевим [6] та мурексидом [1] відповідно; лужноземельних металів – оберненим титруванням з еріохромом чорним Т [4]. Вихідні розчини мали концентрації не менше 0,6 моль/л.

Для осадження використовували 1М розчин  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (кваліфікація "х.ч."). Авторами [2] було встановлено, що повне осадження іонів металів розчином  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  досягається при мольному співвідношенні суми осаджуваних іонів металів до осаджувача  $n = 1,75$  в інтервалі  $\text{pH} \approx 10$ .

Продукти осадження висушувались на повітрі, розтирались в агатовій ступці та піддавались термічній обробці при 700–800 °С на протязі 12–24 годин. Після

цього до отриманої шихти додавали розраховану кількість  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , суміш гомогенізували, пресували на таблетки при ізостатичному тиску та витримували близько 15 годин при  $\sim 870^\circ\text{C}$  в атмосфері повітря.

Для попереднього знаходження температур утворення твердих розчинів застосовували термогравіметричні дослідження, які проводились на дериватографі системи "F. Paulic, G. Paulic, L. Erdey" угорської фірми "MOM" в інтервалі температур  $20\text{--}900^\circ\text{C}$  в атмосфері повітря.

З метою контролю видалення  $\text{CO}_2$  та  $\text{H}_2\text{O}$  знімалися ІЧ-спектри сполук на приладі Nicolet 4700 FT-IR в таблєтках KBr в області  $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ .

Рентгенографічні дослідження зразків проводили на приладі Enraf-Nonius CAD-4 з графітовим монохроматором на  $\text{MoK}\alpha$  - випромінюванні ( $\lambda = 0,71073\text{ Å}$ ).

Застосування методу СЕМ (скануючої електронної мікроскопії) дозволило опосередковано підтвердити фазовий склад та визначити розміри кристалітів одержаних сполук.

Вміст надлишкового кисню в складних оксидах кобальту встановлювали методом йодометричного титрування [2].

Електричний опір в інтервалі температур  $300\text{--}77\text{ К}$  вимірювали чотириохконтактним методом на установці "АСТН" при змінному струмі частотою  $\sim 985\text{ Гц}$ . Зразки для резистивних вимірювань мали форму дисків діаметром  $d = 10\text{ мм}$  та товщину  $1\text{--}2\text{ мм}$ .

**Результати та обговорення.** З метою якісної оцінки змін, які відбуваються в шихті, в залежності від температури нагрівання були проведені дериватографічні дослідження. На кривих ДТА сумісноосаджених основних карбонатів в інтервалі температур  $20\text{--}800^\circ\text{C}$  зафіксовані лише ендотермічні ефекти, що супроводжуються втратою маси зразка. Причому, в інтервалі температур  $100\text{--}220^\circ\text{C}$  спостерігаються два сильні ендоефекти, які відповідають виділенню адсорбованої ( $100\text{--}150^\circ\text{C}$ ) та кристалізаційної води ( $150\text{--}220^\circ\text{C}$ ). При температурах  $870\text{--}900^\circ\text{C}$  крива ТГ виходить на лінійну ділянку і не залежить від температури. Це дозволяє нам стверджувати, що оптимальні умови синтезу знаходяться в межах  $900^\circ\text{C}$ .

Проводилося ІЧ-спектроскопічне дослідження шихти СОК, яка піддавалась попередній термічній обробці з поступовим підняттям температури від  $500^\circ\text{C}$  до  $800^\circ\text{C}$  із швидкістю  $100^\circ\text{C}$  на годину. Вже після витримання шихти при  $800^\circ\text{C}$  упродовж 15 годин слідів  $\text{CO}_2$  та  $\text{H}_2\text{O}$  не було виявлено.

За допомогою рентгенофазового аналізу визначено фазовий склад утворених полікристалічних зразків. Знайдено, що область ізоморфного заміщення знаходиться в межах  $0 \leq x \leq 0,20$ . Для однофазних складних оксидів було визначено кристалографічні параметри та побудовані їх концентраційні залежності (рис.). Як бачимо із наведеної залежності при поступовому заміщенні  $\text{La}^{3+}$  на  $\text{Li}^+$  та  $\text{Sr}^{2+}$  відбувається утворення твердих розчинів, які не зберігають ромбоєдричну структуру вихідного  $\text{LaCoO}_3$  (просторова група  $R\bar{3}c$ ,  $a = 3,84\text{ Å}$ ,  $\alpha = 90,67^\circ$ ) навіть при малих ступенях заміщення. Зразки  $\text{La}_{1-3x}\text{Li}_x\text{Sr}_{2x}\text{CoO}_{3-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 0,20$ ) належать до моноклінної симетрії (просторова група  $P2_1$ ) і по мірі збільшення  $x$  спостерігається монотонне зростання параметрів  $b$ ,  $c$  та об'єму кристалічної ґратки  $V$ , що пов'язано із більшим середнім іонним радіусом  $\text{Sr}^{2+}$  ( $1,44\text{ Å}$ ) в порівнянні з  $\text{La}^{3+}$  ( $1,36\text{ Å}$ ) для КЧ = 12 [10]. При  $x = 0,25\text{--}0,33$  утворюється суміш фаз, в якій основним компонентом є фаза  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ , яка при даних мольних співвідношеннях і умовах синтезу є більш термодинамічно стійкою.

Аналіз мікроструктурних даних (табл.) показав, що розміри зерен зразків системи  $\text{La}_{1-3x}\text{Li}_x\text{Sr}_{2x}\text{CoO}_{3-\delta}$  ( $x = 0\text{--}0,33$ ) не перевищують  $d = 4\text{ мкм}$  і зростають при збільшенні  $x$ , що, як стверджують автори [9], пов'язано із наявністю легуючого компоненту  $\text{Li}_2\text{O}$ , який покращує спікання полікристалічних матеріалів.

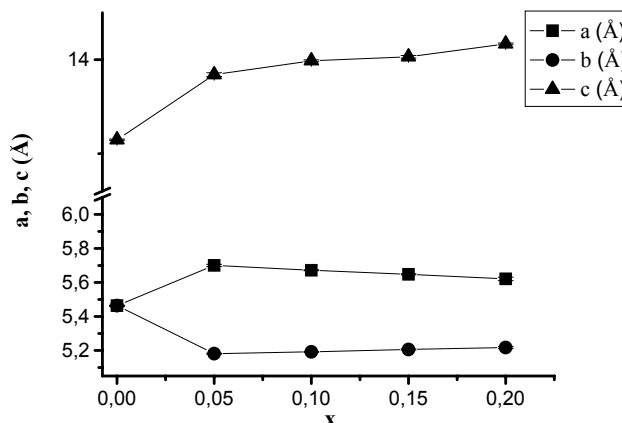


Рис. Концентраційні залежності параметрів елементарної комірки фаз, які утворилися в системі  $\text{La}_{1-3x}\text{Li}_x\text{Sr}_{2x}\text{CoO}_{3-\delta}$

Таблиця

Розміри зерен зразків системи  $\text{La}_{1-3x}\text{Li}_x\text{Sr}_{2x}\text{CoO}_{3-\delta}$  ( $x = 0\text{--}0,33$ )

| Формула зразка                                                | Середній розмір часточок, мкм |
|---------------------------------------------------------------|-------------------------------|
| $\text{La}_{0,85}\text{Li}_{0,05}\text{Sr}_{0,1}\text{CoO}_3$ | 0,22                          |
| $\text{La}_{0,7}\text{Li}_{0,1}\text{Sr}_{0,2}\text{CoO}_3$   | 0,59                          |
| $\text{La}_{0,55}\text{Li}_{0,15}\text{Sr}_{0,3}\text{CoO}_3$ | 0,60                          |
| $\text{La}_{0,4}\text{Li}_{0,2}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_3$   | 0,52                          |
| $\text{La}_{0,25}\text{Li}_{0,25}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_3$ | 0,41                          |
| $\text{La}_{0,1}\text{Li}_{0,3}\text{Sr}_{0,6}\text{CoO}_3$   | 1,93                          |
| $\text{Li}_{0,33}\text{Sr}_{0,67}\text{CoO}_3$                | 4,00                          |

Процес синтезу та термообробки матеріалів, а також часткове заміщення  $\text{La}^{3+}$  на  $\text{Li}^+$  та  $\text{Sr}^{2+}$  призводить до появи дефектів акцепторного типу  $\text{Me}'_{\text{La}}$  та електронних дірок в зоні провідності, які зумовлюють порушення кисневої нестехіометрії [3]. І дійсно, за результатами хімічного аналізу нами було встановлено, що збільшення концентрації замісників є причиною зростання величини кисневої нестехіометрії ( $\delta$ ), яка в свою чергу впливає на електрофізичні властивості. Висока концентрація кисневих вакансій при збільшенні вмісту літію та стронцію може приводити до упорядкування кисневих вакансій [5], а також іонів  $\text{Co}^{3+}$  та  $\text{Co}^{4+}$ , за рахунок чого відбувається різке збільшення параметру  $c$ , що було показано вище.

Для оксидів з  $x = 0,20\text{--}0,30$  досліджено температурну залежність електричного опору і зафіксовано перехід типу провідності від металічної ( $0,20$ ) до напівпровідникової ( $0,25\text{--}0,30$ ). Така зміна електрофізичних властивостей сполук ймовірно може бути пояснена присутністю домішкових фаз при  $x = 0,25\text{--}0,30$ , які вносять свій вклад у величину електроопору цих матеріалів.

**Висновки.** В ході проведеного дослідження було отримано нестехіометричні за киснем складні оксиди складу  $\text{La}_{1-3x}\text{Li}_x\text{Sr}_{2x}\text{CoO}_{3-\delta}$  ( $x = 0\text{--}0,33$ ). Однофазні зразки ( $0 \leq x \leq 0,20$ ) мають моноклінно спотворену кристалічну комірку, що є наслідком взаємного впливу заміщених металів на деформацію  $[\text{CoO}_6]$  – октаєдрів. Також було показано, що при збільшенні вмісту замісників в області

гомогенності відбувається збільшення середнього ступеня окиснення Co. Перехід метал – напівпровідник зафіксовано при  $x \geq 0,25$ , тобто в не однофазній області.

1. Бусел А.И., Тинцова В.Г., Иванов В.М. Практическое руководство по аналитической химии редких элементов. – М., 1966. 2. Куличенко В.А., Неділько С.А., Дзязько О.Г. Визначення стехіометрії складних оксидів на основі лантану, нікелю, кобальту. // Вісник Київського університету. – 1996. – Т. 33. – С. 130–132. 3. Петров А.Н. Нестехиометрические твердые оксиды - новые материалы современной техники. // Известия Уральского государственного университета. – 2001. – №19. – С. 43–51. 4. Пришл Р. Комплексоны в хим. анализе: Пер. с чеш. – М., – 1955. 5. Филонова Е.А. Фазовые равновесия и кристаллическая структура фаз, образующихся в системах  $\text{LaMnO}_{3-\delta}$  –  $\text{LaCoO}_{3-\delta}$  –  $\text{MCoO}_2$

–  $\text{MMnO}_3$  (M = Sr, Ba): Автореф. дис... канд. хим. наук. – Е., 1998. 6. Шеварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование: Пер. с нем. – М., – 1970. 7. Borovskikh L., Mazo G., Kernitz E. Reactivity of oxygen of complex cobaltates  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  and  $\text{LaSrCoO}_4$  // Solid state sciences. – 2003. – Vol.5, №3. – P. 409–417. 8. Lim K.S., Lee K. S., Han I.S. and al. Fabrication and Characterization of  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$  // Journal of the Korean Ceramic Society. – 2001. – Vol. 38, №10. – P. 886. 9. Moehlecke S., Westphal C.H., Torikachvili M.S. and al. Enhancement of the intergranular superconducting properties in  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  with Li additions // Physica C: Superconductivity. – 1993. – Vol.211, №1–2. – P. 113–120. 10. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // Acta Cryst. – 1976. – Vol. A32, № 5. – P. 751–767.

Надійшла до редколегії 20.05.09

УДК 543.544:547.94

В. Халаф, канд. хім. наук., В. Зайцев, д-р хім. наук., В. Левчик, інж, О. Галицька, інж.

## ВИЗНАЧЕННЯ КОФЕЇНУ В БЕЗАЛКОГОЛЬНИХ НАПОЯХ МЕТОДОМ ОБЕРНЕНОФАЗОВОЇ ВИСОКОЕФЕКТИВНОЇ РІДИННОЇ ХРОМАТОГРАФІЇ

*Вивчено вплив складу водно-ацетонітрильного елюенту, його кислотності та швидкості потоку рухомої фази на розділення компонентів безалкогольних напоїв методом оберненофазової високоефективної рідинної хроматографії. В оптимальних умовах розділення, при об'ємному співвідношенні ацетонітрил – ацетатний буферний розчин (pH 4,8) 12,5:87,5 з витратами рухомої фази 80 мкл/хв досліджені зразки чаю "Граф Грей", "Принцеса Нупі" та кави "Acteca", "Alescado", "Chibo exclusive", "Grand", "Nescafe Classic" на вміст кофеїну.*

*The influence of the composition of aqueous-acetonitrile eluate, its acidity and a flow rate of the mobile phase on the separation of ingredients of the soft beverages was studied by reversed-phase high-performance liquid chromatography. Samples of tea "Граф Грей", "Принцеса Нупі" and coffee "Acteca", "Alescado", "Chibo exclusive", "Grand", decaffeinate "Nescafe Classic" was analyzed in optimal conditions of separations, under the optimal composition of acetonitrile – acetic buffer solution (pH 4,8) – 12,5:87,5 (volume:volume), flow rate of the mobile phase 80  $\mu\text{l}/\text{min}$ .*

**Вступ.** Відомо, що вміст кофеїну в безалкогольних напоях варіюється в широких межах: від 100 мг/мл (100 ppm) в газованих водах до 1000 мг/мл в певних сортах кави [2]. Стакан чаю містить 0,05–0,1 г кофеїну. Кофеїн швидко всмоктується в кишках. Його дія настає через 20–30 хв. Після прийому всередину і через 5–8 хв. після підшкірного введення. Він є стимулятором центральної нервової системи. В медичній практиці кофеїн застосовують при гострій судинній недостатності, слабкості серцевого м'язу, для зменшення психічного та фізичного болю, особливо при мігрені.

Визначення кофеїну в напоях проводять через їх загальнопоширену фальсифікацію. Наприклад, дуже розповсюджене додавання фармацевтичного кофеїну в каву або кавовий сурогат [3]. Фармацевтичний кофеїн додають у каву, як для фальсифікації кави, так і для формування у населення стійкого попиту на каву певної фірми.

На сьогоднішній день розроблено багато методів визначення кофеїну в чаї. Використання хроматографічних [6, 13, 5], спектроскопічних [9, 11, 7], електрохімічних [15, 4, 12, 10] методів дає можливість визначати його з високою точністю, чутливістю та селективністю. Найчастіше визначення кофеїну проводять за допомогою хроматографічних методів, так як спектроскопічні та електрохімічні методи менш чутливі. Як методи прободіготовки в аналізі кофеїну використовують: рідинну екстракцію [15, 11, 10], твердофазну екстракцію [8, 14]. При фотометричному визначенні кофеїну одним із етапів прободіготовки є його дериватизація [7]. Методом оберненофазової високоефективної рідинної хроматографії [6] кофеїн в напоях можна визначати без попередньої дериватизації отриманого екстракту.

Мета нашої роботи полягала в оптимізації умов хроматографування при визначенні кофеїну в водних розчинах методом оберненофазової рідинної хроматографії [3] та визначення його вмісту в безалкогольних напоях: чаї та кави.

**Об'єкти й методи дослідження.** У роботі використовували ацетонітрил для рідинної хроматографії (х.ч., додатково очищений перегонкою над  $\text{P}_2\text{O}_5$ ), воду "Міліпор", кофеїн (Aldrich, чистота 99 %). Стандартний розчин кофеїну ( $C = 0,2$  мг/мл) готували розчиненням його наважки у воді. Градувальні розчини кофеїну готували розбавленням стандартного розчину в 2, 4, 10 разів та фільтруванням їх через мембранний фільтр з розміром пор 0,45 мкм. Ацетатний буферний розчин pH = 4,8 готували розчиненням натрію ацетату ( $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) в бідистилляті. Елюент: ацетонітрил – ацетатний буферний розчин у об'ємному співвідношенні 12,5:87,5 готували додаванням до 12,5 мл ацетонітрилу 1 мл приготовленого ацетатного буферного розчину, доводячи водою до мітки в колбі на 100 мл. Елюент профільтрували через мембранний фільтр з розміром пор 0,45 мкм під вакуумом. Елюент застосовували на протязі 7 діб від дня приготування при кімнатній температурі зберігання.

Аналіз проб проводили на рідинному хроматографі "Міліхром-2" з УФ-спектрофотометричним детектором при довжинах хвиль детектування 230 і 210 нм.

Розділення проводили на аналітичній хроматографічній колонці Сепарон  $\text{C}_{18}$  (64×2 мм) при ізократичному режимі елюювання. Витрати елюенту становили 80 мкл/хв, об'єм введеної проби – 10 мкл.

Кислотність розчину контролювали за допомогою іономера лабораторного "И-106М".

**Підготовка проб чаю та кави.** В конічну колбу вносили наважку чаю (кави) масою  $m = 1$  г, 50 мл гарячої бідистильованої води. Розчини охолоджували, водну фазу кількісно переносили в колби на 250 мл, доводили розчин до мітки бідистильованою водою. Розчини центрифугували 30' при 8000 об/хв, потім фільтрували через паперовий фільтр з синьою стрічкою, а потім через мембранний фільтр.

**Результати та їх обговорення.** Умови хроматографічного розділення підбирали зміною співвідношення вмісту ацетонітрилу в елюенті, зміною рН елюенту та регулюванням швидкості потоку рухомої фази. Встановлено, що оптимальне розділення компонентів проби досягається при використанні елюенту з об'ємним співвідношенням ацетонітрил – ацетатний буфер 12,5:87,5; рН = 4,8; швидкості потоку рухомої фази 80 мкл/хв. За цих умов коефіцієнти асиметрії отриманих піків кофеїну наближаються до одиниці. Для стандартних розчинів відхилення

часу утримування кофеїну складає 1,65 %, а стандартне відхилення спектральних відношень (СВ) – 0,75 %.

З метою ідентифікації та визначення кофеїну в зразках чаю "Граф Грей", "Принцеса Нуї" та кави "Acteca", "Alescado", "Chibo exclusive", "Grand", "Nescafe Classic" без кофеїну порівнювали отримані часи утримування ( $t_R$ ), площі піків (S), спектральні відношення піку кофеїну проб з цими ж параметрами стандартних розчинів. Результати дослідження представлені в таблиці, а типова хроматограма зразку чаю "Граф Грей" приведена на рис.

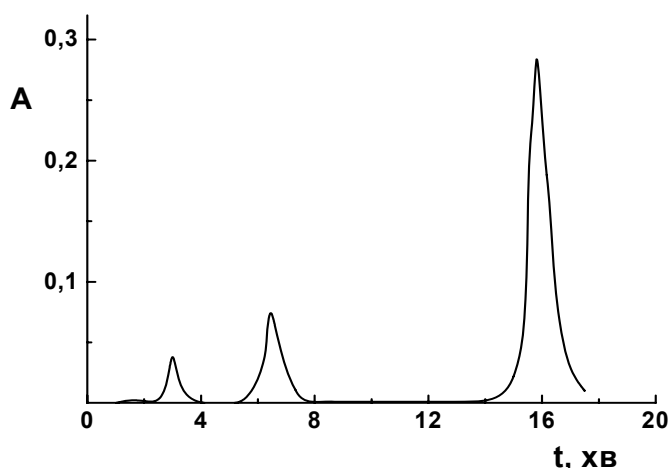


Рис. Хроматограма зразку чаю "Граф Грей": пік з часом утримування 15,76 хв – пік кофеїну. Колонка Сепарон  $C_{18}$  (64×2 мм). Елюент: ацетонітрил – ацетатний буферний розчин у об'ємному співвідношенні 12,5 : 87,5 (рН 4,8), витрати 80 мкл/хв.

На отриманих хроматограмах зразків кави "Acteca" відсутні піки близькі за часом утримування стандарту кофеїну. Тобто злаковий напій "Acteca" не містив кави, що і підтвердили написи англійською мовою на зворотньому боці банки. Зразок "Alescado" є повною фальсифікацією кави, так як вміст кофеїну в ньому близький до мінімального вмісту кофеїну в декофеїнізованій каві (0,3 % [1]).

Суттєва різниця двох параметрів – часу утримування і СВ піку кофеїну проби і стандарту кофеїну дозволяє стверджувати, що пік на хроматограмі кави "Nescafe Classic" без кофеїну з часом утримування 14,78 хв. не є піком кофеїну (таблиця). Наші результати підтвер-

дили дані на упаковці кави "Nescafe Classic" без кофеїну про те, що ця кава декофеїнізована.

На хроматограмах напоїв "Chibo exclusive" і "Grand" ідентифіковані піки кофеїну, вміст якого знаходиться в межах 0,16–0,32 мг/мл.

Вміст кофеїну на упаковках чаю "Граф Грей" і "Принцеса Нуї" неказаний. Знайдено, що в заварених пробах чаю "Граф Грей" і "Принцеса Нуї" концентрація кофеїну варіюється в межах 0,06–0,1 мг/мл. Тобто стакан чаю на 200 мл містить від 0,01 до 0,2 г кофеїну. Отримані значення близькі до літературних [2].

Таблиця

Хроматографічні і спектральні характеристики піків кофеїну для зразків чаю, кави та стандарту

| Напій                         | $t_R$ , хв | S, мм <sup>2</sup> | C, мг/мл  | $S_f$ | СВ 230/210 нм |
|-------------------------------|------------|--------------------|-----------|-------|---------------|
| "Chibo exclusive"             | 15,75      | 61,5               | 0,16±0,02 | 0,03  | 0,246         |
| "Grand"                       | 15,68      | 125,6              | 0,32±0,02 | 0,02  | 0,250         |
| "Alescado"                    | 15,65      | –                  | –         | –     | 0,255         |
| "Acteca"                      | –          | –                  | –         | –     | –             |
| "Nescafe classic" без кофеїну | 14,78      | 17,6               | –         | –     | 0,215         |
| "Граф Грей"                   | 15,76      | 22,8               | 0,06±0,01 | 0,08  | 0,247         |
| "Принцеса Нуї"                | 15,72      | 36,3               | 0,09±0,01 | 0,04  | 0,248         |
| Стандарт кофеїну              | 15,75      | 37,6               | 0,10±0,01 | 0,03  | 0,248         |

**Висновки.** Підібрані умови хроматографічного розділення кофеїну в водних розчинах в ізократичному режимі методом оберненофазової високоефективної рідинної хроматографії. Час аналізу безалкогольних напоїв становить в середньому 16 хв. Знайдений вміст кофеїну в досліджуваних зразках кави, зазвичай, занижений, а дані на упаковках не завжди відповідають дійсності.

1. Директива ЕС 1999/4 ЕЕС по екстрактам кофе и цикория.  
2. Растительные лекарственные средства / Н.П. Максютин, Н. Ф. Комиссаренко, А.П. Прокопенко и др., под ред. Н.П. Максютин – К., 1985. 3. Сычев К.С. Методы высокоэффективной жидкостной хромато-

графии и твердофазной экстракции. – М, 2006. 4. Babu V.R.S., Patra S., Karanth N.G., Kumar M.A., Thakur M.S. Development of a biosensor for caffeine // *Analytica Chimica Acta*. – 2007. – Vol. 582, №2. – P. 329–334. 5. Bispo M.S., Veloso M.C.C., Pinheiro H.L.C., De Oliveira R.F.S., Reis J.O.N., Andrade J.B.D. Simultaneous determination of caffeine, theobromine, and theophylline by high-performance liquid chromatography // *Journal of Chromatographic Science*. – 2002. – Vol. 40, №1. – P. 45–48. 6. De Aragão N.M., Veloso M.C.C., Bispo M.S., Ferreira S.L.C., De Andrade J.B. Multivariate optimization of the experimental conditions for determination of three methylxanthines by reversed-phase high-performance liquid chromatography // *Talanta*. – 2005. – Vol. 67, №5. – P. 1007–1013. 7. Ford M.J., Deibel M.A., Tomkins B.A., Van Berkel G.J. Quantitative thin-layer chromatography/mass spectrometry analysis of caffeine using a surface sampling probe electrospray ionization tandem mass spectrometry system

// Analytical Chemistry. – 2005. – Vol. 77, №14–15. – P. 4385–4389.  
8. Ku Y.-R., Wen K.-C., Ho L.-K., Chang Y.-S. Solid-phase extraction for the determination of caffeine in traditional Chinese medicinal prescriptions containing Theae folium by high performance liquid chromatography // Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis. – 1999. – Vol. 20, №1–2. – P. 351–356. 9. Lau O.-W., Luk S.-F., Cheng O.-M., Chiu T.P.Y. Background-correction methods for the determination of caffeine in beverages, coffee and tea by using second-derivative ultraviolet spectrophotometry // The Analyst. – 1992. – Vol 117, №4. – P. 777–783.  
10. Ly S.Y., Jung Y.S., Kim M.H., Han I.K., Jung W.W., Kim H.S. Determination of caffeine using a simple graphite pencil electrode with square-wave anodic stripping voltammetry // Microchimica Acta. – 2004. – Vol. 146, №3–4. – P. 207–213. 11. Mashkouri Najafi N., Hamid A.S., Afshin R.K. Determination of caffeine in black tea leaves by Fourier transform infrared spectrometry using multiple linear regression // Micro-

chemical Journal. – 2003. – Vol. 75, №3. – P. 151–158. 12. Ohnsmann J., Quintás G., Garrigues S., De la Guardia M. Determination of caffeine in tea samples by Fourier transform infrared spectrometry // Analytical and Bioanalytical Chemistry. – 2002. – Vol. 374, №3. – P. 561–565. 13. Yan L., Wang Z., Luo G., Wang Y. Determination of caffeine by micro high performance liquid chromatography with a molecularly imprinted capillary monolithic column // Fenxi Huaxue. – 2004. – Vol. 32, №2. – P. 148–152. 14. Yamauchi Y., Nakamura A., Kohno I., Hatanaka K., Kitai M., Tanimoto T. Quasi-flow injection analysis for rapid determination of caffeine in tea using the sample pre-treatment method with a cartridge column filled with polyvinylpyrrolidone // Journal of Chromatography A. – 2008. – Vol. 1177, №1. – P. 190–194. 15. Zen J.-M., Ting Y.-S., Shih Y. Voltammetric determination of caffeine in beverages using a chemically modified electrode // Analyst. – Vol. 123, № 5. – P. 145–147.

Надійшла до редколегії 20.05.09

УДК 547.759.4

А. Кисіль, канд. хім. наук, З. Войтенко, д-р хім. наук.

## ВИВЧЕННЯ ВЗАЄМОДІЇ ПОХІДНИХ 1-R-2-МЕТИЛ-1H-ІМІДАЗО[2,1-A]ІЗОІНДОЛУ З ПОХІДНИМИ МАЛЕЇНІМІДУ

*Вивчена реакція похідних 1-R-2-метил-1H-імідазо[2,1-a]ізоіндолу з похідними малеїніміду при співвідношенні вихідних речовин 1:2. Отримано нові адукти перегрупування Міхаеля-Дільса-Альдера в умовах термодинамічного контролю.*

*The reaction of 1-R-2-me-1H-imidazo[2,1-a]isoindole with maleinimide derivatives at reagents ratio 1:2 was investigated. New derivatives of rearranged adducts of Michael-Diels-Alder were synthesised under thermodynamic control conditions.*

**Вступ.** Вивчення реакцій циклоприсєднання в ряду конденсованих ізоіндолів один з цікавих напрямків хімії ізоіндолів. В ряду азоізоіндолів а саме похідних імідазоізоіндолу ці реакції мало дослідженні. Похідні імідазо[2,1-a]ізоіндолу зосередили в собі широкий спектр біологічної активності, застосовуються як фармацевтичні препарати [4–5] та засоби захисту рослин [6]. З літератури відомо, що в реакції з похідними малеїніміду вводили 1-метилтетразоло[5,1-a]ізоіндолу перхлорат [1], 1,2-диметил-1,2,4-триазоло[5,1-a]ізоіндолу перхлорат [1], 5-метил-1,3,4,7-тетрагідро-2H-ізоіндо[2,1-b]індазолію перхлорат [3]. Був запропонований механізм проходження цих реакцій, а також були запропоновані критерії визначення саме перегрупованих адуктів за допомогою спектрів ЯМР  $^1\text{H}$ .

Дана робота дослідженню взаємодії N-метил-1,3,4,7-тетрагідро-2H-ізоіндо[2,1-b]індазолу та похідних 1-R-2-ме-1H-імідазо[2,1-a]ізоіндолу з похідними малеїніміду.

**Об'єкти та методи дослідження.** Хід реакцій та індивідуальність отриманих сполук контролювали методом ТШХ на пластинках Merk 60 F254. Як елюент використовували суміш хлороформ-метанол (9:1). мас-спектри записані на спектрометрі Nermag R10. Спектри ЯМР реєстрували на спектрометрі Mercury 400 (400 МГц) фірми "Varian" в розчині DMSO- $d_6$  відносно ТМС (внутрішній стандарт). Вихідні 1-R-2-ме-1H-імідазо[2,1-a]ізоіндолу 3.9.14a-d за методикою [2].

### Методики синтезу:

**Загальна методика синтезу сполук 3 з солей 1.** 0,0002 моль солі 1 розчиняють в 10–15 мл сухого піридину, потім додають 0,0004 моль відповідного малеїніміду 2 та 0,0004 моль триетиламіну. Реакційну суміш витримують від 2 до 24 годин в залежності від температури при якій проходить реакція. Контроль за проходженням реакції здійснюють за допомогою ТШХ (за малеїнімідом). Потім з реакційної суміш виливають у воду, осад фільтрують та кілька разів промивають водою. Сухий осад розділяють за допомогою хроматографічної колонки (елюент толуол/етилацетат 2/8).

**Загальна методика синтезу сполук 3 з похідних 4.** 0,0002 моль сполуки 4, попередньо очищеної за допомогою сублімації розчиняють в 10–15 мл метанолу, потім додають 0,0004 моль відповідного малеїніміду 2. Реакцій-

ну суміш витримують 2–3 години. Контроль за проходженням реакції здійснюють за допомогою ТШХ (за малеїнімідом). Потім з реакційної суміш випаровують розчинник. Твердий залишок розділяють за допомогою хроматографічної колонки (елюент толуол/етилацетат, 2/8).

### Спектральні характеристики

За 3,3'-(2-[5-(4-Хлорофеніл)-1-метил-1H-імідазол-2-іл]феніл)метиліліден)біс[1-(4-метилфеніл)піролідін-2,5-діон]  
 $T_{пл}=198^\circ\text{C}$ ;  $^1\text{H NMR } \delta$  (DMSO- $d_6$ ) 2.35 (с, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 2.38 (с, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 2.85 (дд, 1H, H<sub>c</sub>,  $^3J_{\text{HcHe}}=6.9$  Гц,  $^2J_{\text{HcHd}}=18.8$  Гц); 2.97 (д, 1H, H<sub>a</sub>,  $^2J_{\text{HaHb}}=21.7$ ); 3.12 (д, 1H, H<sub>b</sub>,  $^2J_{\text{HaHb}}=21.8$ ); 3.15 (дд, 1H, H<sub>d</sub>,  $^3J_{\text{HcHe}}=6.9$  Гц,  $^2J_{\text{HcHd}}=18.8$  Гц); 3.22–3.29 (м, 2H); 4.05 (м, 1H, H<sub>e</sub>); 4.40 (с, 3H,  $\text{CH}_3\text{-N}$ ); 4.42 (с, 3H,  $\text{CH}_3\text{-N}$ ); 5.65 (м, 1H, H<sub>e</sub>); 6.80–7.85 (м, 12H); 7.98 (с, 1H);  $R_f$  0.72. M=655.14.  $[\text{MH}]^+656$ . Вихід %: 27.

3b 3,3'-(2-[5-(4-Хлорофеніл)-1-метил-1H-імідазол-2-іл]феніл)метиліліден)біс[1-(феніл)піролідін-2,5-діон]  
 $T_{пл}=193^\circ\text{C}$ ;  $^1\text{H NMR } \delta$  (DMSO- $d_6$ ) 2.88 (дд, 1H, H<sub>c</sub>,  $^3J_{\text{HcHe}}=6.9$  Гц,  $^2J_{\text{HcHd}}=18.8$  Гц); 3.00 (д, 1H, H<sub>a</sub>,  $^2J_{\text{HaHb}}=21.7$ ); 3.13 (д, 1H, H<sub>b</sub>,  $^2J_{\text{HaHb}}=21.8$ ); 3.17 (дд, 1H, H<sub>d</sub>,  $^3J_{\text{HcHe}}=6.9$  Гц,  $^2J_{\text{HcHd}}=18.8$  Гц); 3.18–3.25 (м, 2H); 4.07 (м, 1H, H<sub>e</sub>); 4.42 (с, 3H,  $\text{CH}_3\text{-N}$ ); 4.43 (с, 3H,  $\text{CH}_3\text{-N}$ ); 5.63 (м, 1H, H<sub>e</sub>); 7.00–7.80 (м, 14H); 8.00 (с, 1H);  $R_f$  0.79. M=627.08.  $[\text{MH}]^+628$ . Вихід %: 23.

3c 3,3'-(2-[5-(4-Метоксіфеніл)-1-метил-1H-імідазол-2-іл]феніл)метиліліден)біс[1-(4-метоксіфеніл)піролідін-2,5-діон]  
 $R_f$  0.72. M=682.72.  $[\text{MH}]^+683$ . Вихід %: 15.

3d 3,3'-(2-[5-(3,4-Диметоксіфеніл)-1-метил-1H-імідазол-2-іл]феніл)метиліліден)біс[1-(4-метоксіфеніл)піролідін-2,5-діон]  
 $R_f$  0.79. M=712.74.  $[\text{MH}]^+713$ . Вихід %: 17.

3e 3,3'-(2-[1-Метил-5-(2-тієніл)-1H-імідазол-2-іл]феніл)метиліліден)біс[1-(4-метилфеніл)піролідін-2,5-діон]  
 $R_f$  0.81. M=626.72.  $[\text{MH}]^+627$ . Вихід %: 12.

3f 3,3'-(2-[1-Метил-5-(2-тієніл)-1H-імідазол-2-іл]феніл)метиліліден)біс[1-(феніл)піролідін-2,5-діон]  
 $R_f$  0.85. M=598.67.  $[\text{MH}]^+599$ . Вихід %: 14.

**Результати та їх обговорення.** Поставало питання, як буде відбуватися реакція з похідними 1-R-2-метил-1H-імідазо[2,1-a]ізоіндолу і чи будуть спрацьовувати критерії, які запропоновані для азоізоіндолів, на яких вони розроблені. Також було цікаво, як впливатимуть замісники R на проходження реакції, якщо вони будуть мати електрондонорний чи електронацепторний характер.

Спочатку ми спробували ввести перхлорати вихідних імідазоізоіндолів 1a-d в сухому піридині з додаванням триетиламіну в реакцію з похідними малеїніміду 2. Варіювали температуру реакції від -5 до 80 °С, але в усіх випадках відбувалося осмолення реакційної суміші. Утворювалась багатокомпонентна суміш, яку не вдалося розділити за допомогою перекристалізації. При спробі поділити суміш за допомогою колонкової хроматографії нам вдалося відділити адукт від смоли, але на нашу думку синтезовані адукти частково розкладаються при хроматографуванні на силікагелі. У мас-спектрах отриманих адуктів, зареєстрованих методом хімічної іонізації, чітко видно інтенсивний пік, що відноситься до йона  $MH^+$  адукту.

Потім ми вирішили ввести в реакцію замість солей 1 1-R-2-метил-1*H*-імідазо[2,1-*a*]ізоіндоли у вигляді основи 4, які генерували за допомогою луку з наступною сублімацією.

Реакцію проводили в метанолі при кімнатній температурі, співвідношення вихідних реагентів 1:2 (схема 2). Реакційна суміш спочатку була забарвлена в червоний колір, через 2-3 години розчин темнішав і з'являвся осад у випадку 4a. Осад фільтрували та кристалізували з метанолу. При використанні сполук 4b-d відбувається часткове осмолення реакційної суміші. В цьому випадку розчин випаровували, осад хроматографували.

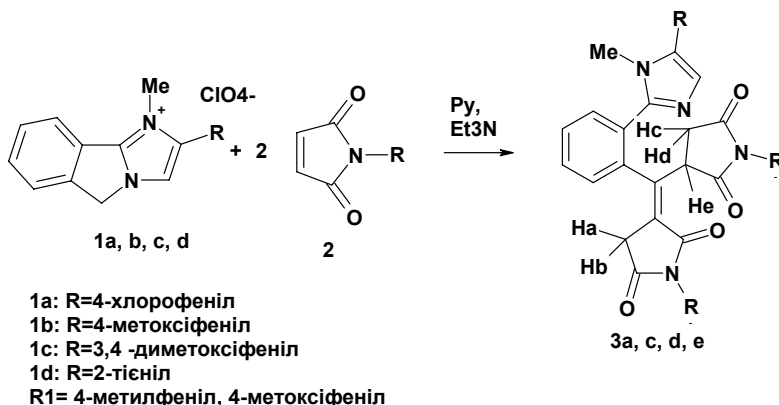


Схема 1.

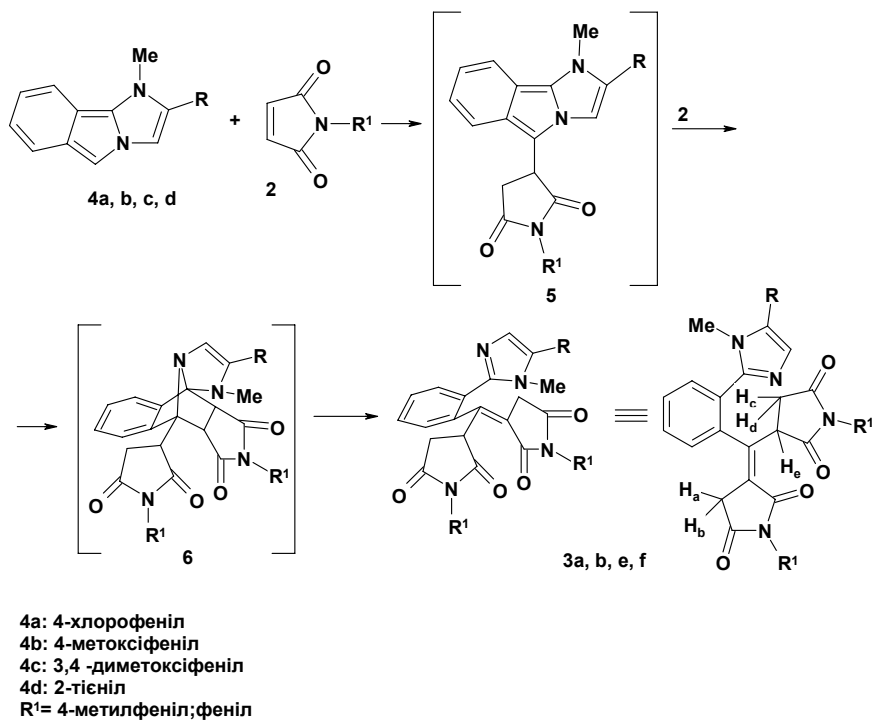


Схема 2.

У мас-спектрах отриманих адуктів, зареєстрованих методом хімічної іонізації, чітко видно інтенсивний пік, що відноситься до йона  $MH^+$  адукту.

Дослідження спектрів ЯМР  $^1H$  отриманих сполук дозволяють встановити остаточну будову. Спектри ЯМР  $^1H$  сполук 3a, b однотипні. Синглети при 2,35 та 2,38 м. ч. належать метильній групі *p*-толільного замісника малеїніміду та відносяться до двох форм. Так, при 2,85–2,90 м.ч. спостерігається дублет дублетів із значеннями

КССВ  $^3J_{HcHe} = 6.9$  Гц та  $^2J_{HcHd} = 18.8$  Гц, який можна віднести до одного з двох протонів  $H_c$ ,  $H_d$ . Дублет дублетів одного з цих протонів для другої форми знаходиться при 3.15–3.20 м.ч. Далі, при 2,97–3,13 м. ч. спостерігаються два дублети із значеннями КССВ  $^2J_{HaHb} = 21.7–21.8$  Гц, які належать протонам  $H_a$ ,  $H_b$ , положення цих сигналів та значення КССВ корелюють з критеріями, розробленими для адуктів, синтезованих з інших азолоізоіндолів. В межах 3.22–3.31 м.ч. спостерігається значне

перекривання сигналів протонів, що знаходяться в цій ділянці. Сигнал N-метильної групи імідазольного фрагменту спостерігається у вигляді синглетів при 4,40 та 4,42 м. ч. Сигнал протона Н<sub>e</sub> спостерігається у вигляді мультиплету при 4,05 та 5,65 м. ч. В межах 6,80–7,85 м.ч. знаходяться сигнали ароматичних протонів та CDCl<sub>3</sub>. При 7,98 м.ч. знаходиться синглет, що відповідає протону імідазольного фрагмента.

На нашу думку, реакція 1-R-2-ме-1H-імідазо[2,1-a] ізоіндолу з похідними малеїніміду відбувається за тим самим механізмом, що і з ішими азолоіндолами, на першій стадії одна молекула малеїніміду атакує молекулу азолоізоіндолу – це приводить до адукту Міхаеля як інтермедіату 5, він має ізоіндольну структуру і вступає у реакцію Дільса–Альдера з другою молекулою малеїніміду. Проміжний адукт Міхаеля–Дільса–Альдера, який може існувати у вигляді ендо-ізомеру, або у вигляді екзо-ізомеру, або у вигляді їх суміші, перегрупується у продукт 3 в одну або декілька стадій. При цьому руйнуються два місткових зв'язки напруженого циклу – C-C та C-N. Зняття напруги при руйнуванні напруженої 7-азанорборненової системи 6, можна розглядати як рушійну силу даного перегрупування. Ще однією із складових рушійної сили перегрупування є ароматизація імідазольного залишку.

**Висновки.** Таким чином, нами синтезовано нові перегруповані адукти для ряду 1-R-2-метил-1H-імідазо[2,1-a]ізоіндолу з похідними малеїніміду. Показано, що введення в реакцію 1-R-2-ме-1H-імідазо[2,1-a]ізоіндолу 1с, d та 4с, d, які мають електронодонорні замісники в положенні 2, веде до значного смолоутворення в реакційній суміші. Показано, що реакція відбувається так само, як і у випадку вже вивчених азолоізоіндолів. Підтверджено, що критерії розроблені для адуктів синтезованих з інших азолоізоіндолів, корелюють з значеннями, які були отримані нами в процесі вивчення цієї реакції. Ці критерії можна використовувати при ідентифікації адуктів перегрупування в подальшому.

1. Войтенко З.В. Нові перегруповання в реакції циклоприєднання конденсованих по грані а ізоіндолів: стереохімічні особливості та проміжні продукти : Дис. д-ра хім. наук – К., 2005. 2. Ковтуненко В.А., Демченко А.М., Тылтин А.К., Бабичев Ф.С. Производные 5H-имидазо[2,1-a]изоиндола // Укр. хім. журн. – 1987. – Т. 53, №2. – С. 192–194. 3. Похороненко О.А. Взаємодія піридо[2,1-a]ізоіндолу і 2,4-диметилпіримідо[2,1-a]ізоіндолу з малеїнімідами та синтез нових похідних конденсованих ізоіндолів : Дис. к-та хім. наук – К., 2003. 4. Gomes P., Araujo M., Rodrigues M. Syntheses of imidazolidin-4-one and 1H-imidazo[2,1-a]isindole-2,5(3H,9bH)-dione derivatives of primaquine: scope and limitations. // Tetrahedron. – 2004. – Vol. 60, – P. 5551–5562. 5. Houlihan W., Kelly L., Pankuch J.I. Analogues as Potential Inhibitors of the Cocaine Binding Site at the Dopamine Transporter // J. Med. Chem. – 2002. – Vol. 45. – P. 4097 – 4109. 6. Пат. США 4017510, 1977.

Надійшло до редколегії 17.02.08

УДК 546.31'26: 546.28

О. Хаврюченко, канд. хім. наук, О. Голуб, д-р хім. наук

## ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНЕ ТА КВАНТОВОХІМІЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ БУДОВИ КОМПЗИТІВ ПОЛІГІДРИДСИЛОКСАНА З ФУЛЕРЕНОМ C<sub>60</sub>

*Шляхом експериментального та квантовохімічного дослідження композиту фулерену C<sub>60</sub> з полігідридсилоксаном (ПГС) встановлено, що сорбція на поверхні ПГС є зворотною і не веде до утворення стійких композитів. Висновок підтверджено методами ІЧ спектроскопії та мас-спектрометрії.*

*The experimental and quantum chemical study of polyhydridesiloxane (PHS)–C<sub>60</sub> composite has shown that sorption on the PHS surface is reversible and does not lead to formation of stable composites. IR spectroscopic and mass-spectrometric data proves the statement.*

**Вступ.** Серед патогенетичних механізмів виникнення та розвитку серцево-судинних, пухлинних, запальних, імунних та інших захворювань важлива роль належить порушенням функцій мембран клітин, пов'язаних, серед іншого, зі зміною їх міцнісних характеристик, активізацією процесів пероксидації ліпідів в них та дисбалансом систем енергозабезпечення клітини в цілому. C<sub>60</sub> і його похідні в мікрокількостях здатні проявляти противірусну, нейро- та ноотропну, а також імуномодуючу активність. Зокрема, фулерен C<sub>60</sub> здатен змінювати конформацію білків [11]. Значну роль в біологічній дії відіграють його антиоксидантні властивості [7; 8]: фулерен C<sub>60</sub> здатен легко переходити в триплетний стан, що може бути використано для зменшення концентрації синглетного кисню, який є однією з причин розвитку злоякісних пухлин, в живих організмах [2]. З іншого боку, під дією електромагнітного опромінення ультрафіолетового діапазону фулерен проявляє прооксидантні властивості, генеруючи синглетний кисень, який здатен руйнувати біологічні молекули.

Як носії для фулерену у композитах найчастіше використовують полімери. Перспективним є високодисперсний неорганічний полімер – полігідридсилоксан (ПГС). ПГС є гідрофобним глобулярним мікропоруватим сорбентом, що не набухає, на основі силоксанового скелету [1; 4]. Загальна формула (HSiO<sub>3/2</sub>)<sub>n</sub>. Отримують його гідролізом триетоксисилоксану з подальшим висушуванням [4]. ПГС має високу органофільність [4]. Питова поверхня, розрахована за рівнянням БЕТ з низькотемпературної

сорбції азоту, становить 520 м<sup>2</sup>/г [4]. За стандартних умов ПГС стійкий до гідролізу. При попередній обробці метанолом [5] або у присутності кислот, що каталізують окиснення, та нагріванні у воді до 80–90 °С відбувається гідроліз з виділенням водню. При прожарюванні на повітрі від 230 °С до 580 °С ПГС окиснюється до високодисперсного SiO<sub>2</sub> [5]. методом ЕПР показано [6], що при прожарюванні ПГС відбувається дисоціація груп ≡Si–H з подальшим "зшиванням" стінок пор. В порах при цьому частково зберігаються гідридні групи.

Мас-спектрометрія є зручним методом для виявлення та ідентифікації фулерену та його сполук, хоча інформація, отримана в такий спосіб, має якісний характер і не дає кількісних характеристик. Основною проблемою при використанні мас-спектрометрії у вивченні фулеренових сполук є спосіб їх іонізації та переведення у газову фазу, оскільки велика маса і низька розчинність фулерену та його сполук не дають змоги використовувати м'які способи іонізації. Крім того, важливу інформацію про структуру глобул ПГС можна отримати методом ІЧ спектроскопії в режимі пропускання. Будову поверхневого шару ПГС можна досліджувати ІЧ-спектроскопічно в режимі дифузного відбиття. Інтерпретацію експериментальних даних проводили за допомогою квантовохімічного моделювання будови глобули ПГС та реакцій з C<sub>60</sub> в кластерному наближенні.

**Експериментальна частина.** У роботі використовували фулерен C<sub>60</sub>, отриманий за методом Кретчера, очищений та відділений від ізомерів за стандартними

методиками [12] (Merck, 99 %). Полігідридсилоксан було синтезовано золь-гель методом з триетоксисилоксану за стандартною методикою [4]. Органічні розчинники очищували перегонкою та зберігали над молекулярними ситами.  $\text{CHCl}_3$  переганяли над ангідроном. *i*-PrOH переганяли над  $\text{CaO}$ . Тoluол марки х.ч. переганяли, багаторазово екстрагували  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (конц.) до зникнення забарвлення шару кислоти, промивали водою та водним розчином  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , осушували над  $\text{CaCl}_2$ , повторно переганяли та абсолютизували над  $\text{Na}_{(\text{мет.})}$ . Зберігали толуол, очищений у такий спосіб, над  $\text{Na}_{(\text{мет.})}$ .

Синтез композита на основі полігідридсилоксану (ПГС+ $\text{C}_{60}$ ) проводили у звичайних умовах – без інертної атмосфери. Наважку 0.3 г ПГС додавали до толуольного розчину 0.0895 г (0.124 ммоль)  $\text{C}_{60}$  та кип'ятили з поступовим упарюванням розчину до  $\frac{1}{2}$  початкового об'єму. Твердий залишок відфільтровували. Фільтрат мав яскраву темно-вишню опалесценцію, на стінках колби залишався тонкий шар світло-коричневого осаду, який неможливо видалити з поверхні скла. Твердий залишок протягом 6 год. промивали толуолом в екстракторі Сокслета та висушували при 110 °С.

Для інтерпретації ІЧ спектрів композиту було додатково приготовано два зразки: 1) ПГС, прожарений при 200 °С протягом 2 год.; 2) ПГС, прокип'ячений у толуолі протягом 2 год.

Мас-спектрометричні дослідження були проведені за допомогою time-of-flight приладу Bruker Biflex (Університет гейдельберга) [14]. Використовувалася методика іонізації LDI-TOF (laser desorption ionization time of flight) [10].

**Спектральні дослідження полігідридсилоксана та фулеренового композита на його основі.** Полігідридсилоксан вивчено досить добре (див. розділ 1), тому в ході роботи було досліджено лише його ІЧ спектри, які далі використовувалися при аналізі продуктів взаємодії ПГС з фулереном.

ІЧ спектр пропускання ПГС характеризується смугами поглинання полісилоксанової матриці (1142, 1070, 830, 483  $\text{cm}^{-1}$ ) та груп Si–H (2245, 864  $\text{cm}^{-1}$ ). В спектрі дифузного відбиття крім того спостерігається широка смуга від сорбованої води в області 3650  $\text{cm}^{-1}$ , яка відсутня в спектрі пропускання. Глобулу ПГС (рис. 1(а)), що складається з 28 ланок  $[\text{SiO}_{3/2}\text{H}]$ , описано в роботі [9].

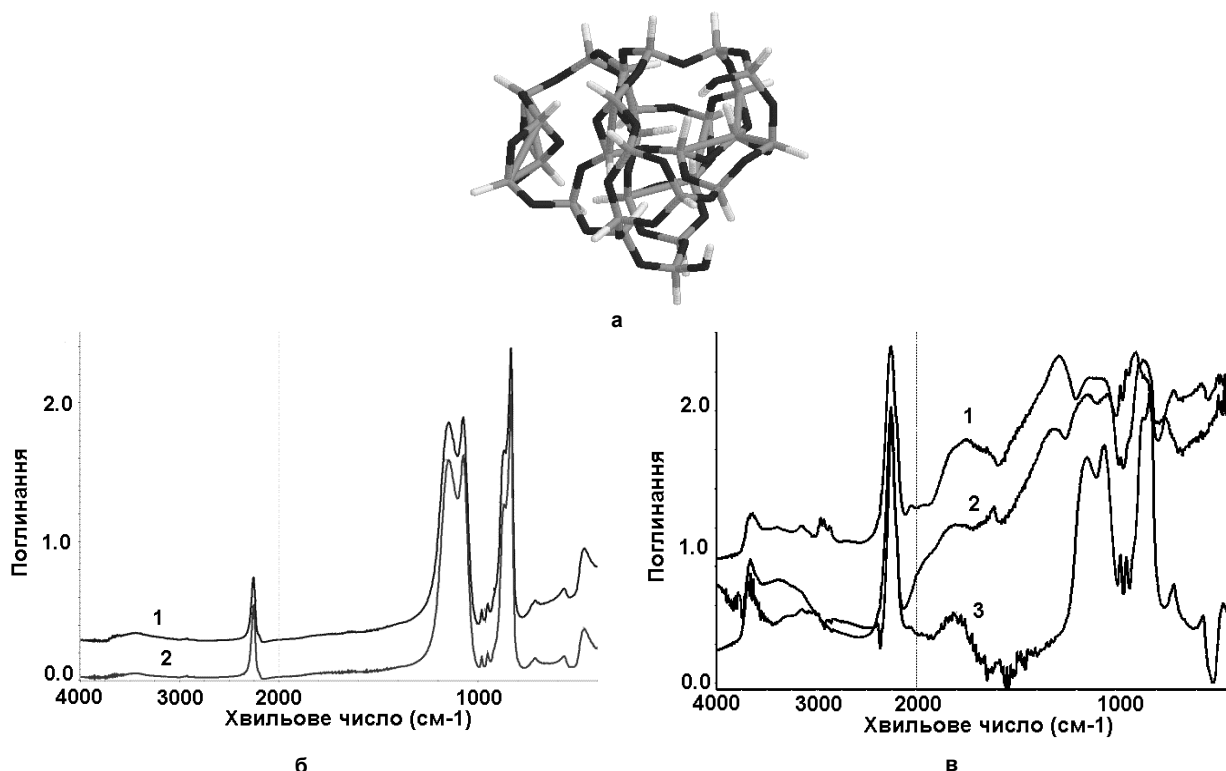


Рис. 1. модель глобули ПГС. Темним кольором позначені атоми кисню, світлим – силіцію, білим – водню (а). ІЧ спектри пропускання (б) (1 – спектр ПГС; 2 – спектр композиту ПГС+ $\text{C}_{60}$ ) та дифузійного відбиття (в) (1 – спектр композиту ПГС+ $\text{C}_{60}$ ; 2 – спектр прожареного ПГС; 3 – спектр ПГС)

Мікрофотографії композиту ПГС– $\text{C}_{60}$  показують, що після проходження реакції ПГС зберігає глобулярну структуру. На поверхні носія з'являються коричневі вкраплення, що, ймовірно, є продуктами реакції фулерену. Оскільки зразок є неоднорідним, ці продукти могли не потрапити в камеру мас-спектрометра, тому не дають відповідних піків у спектрі.

Для якісного аналізу продукту взаємодії ПГС з розчином фулерену, нами було записано ІЧ спектри системи ПГС– $\text{C}_{60}$ . Оскільки синтез проводився в толуольному середовищі при температурі кипіння, то як зразок порівняння використовували ПГС, який попередньо прокип'ятили в толуолі. Також для з'ясування впливу окиснення ПГС на його ІЧ-спектроскопічні характеристики було приготовано зразок ПГС, прожарений на повітрі при 200°С.

ІЧ спектри пропускання ПГС, який кип'ятили в толуолі, та системи ПГС– $\text{C}_{60}$  ідентичні (рис. 2(б)). Натомість, в ІЧ спектрах дифузного відбиття (рис. 2(в)) спостерігаються значні зміни, в першу чергу в області 1400–900  $\text{cm}^{-1}$ , а саме: зникає розділена структура коливань силоксанових зв'язків матриці, з'являється широка інтенсивна смуга при 1311  $\text{cm}^{-1}$ . Крім того, зростає інтенсивність смуги 3656  $\text{cm}^{-1}$ , яка відноситься до силанольних груп, зв'язаних слабкими водневими зв'язками. Положення та інтенсивність смуги при 2245  $\text{cm}^{-1}$  коливання  $\nu(\text{Si-H})$  залишаються незмінні. Порівняння зі спектром ПГС, прожареного при 200 °С, показує, що ІЧ спектр дифузного відбиття композиту ПГС– $\text{C}_{60}$  є суперпозицією спектрів вихідного ПГС, який кип'ятили в толуолі, та окисненого ПГС. Смуги від фулерену не спостерігаються. Це дає змогу припускати

тити, що у присутності кисню замість сорбції  $C_{60}$  на поверхні ПГС відбувається її окиснення киснем повітря, а

також утворення нерозчинних продуктів на основі фулерену (ймовірно, оксиду та поліфулеренів).

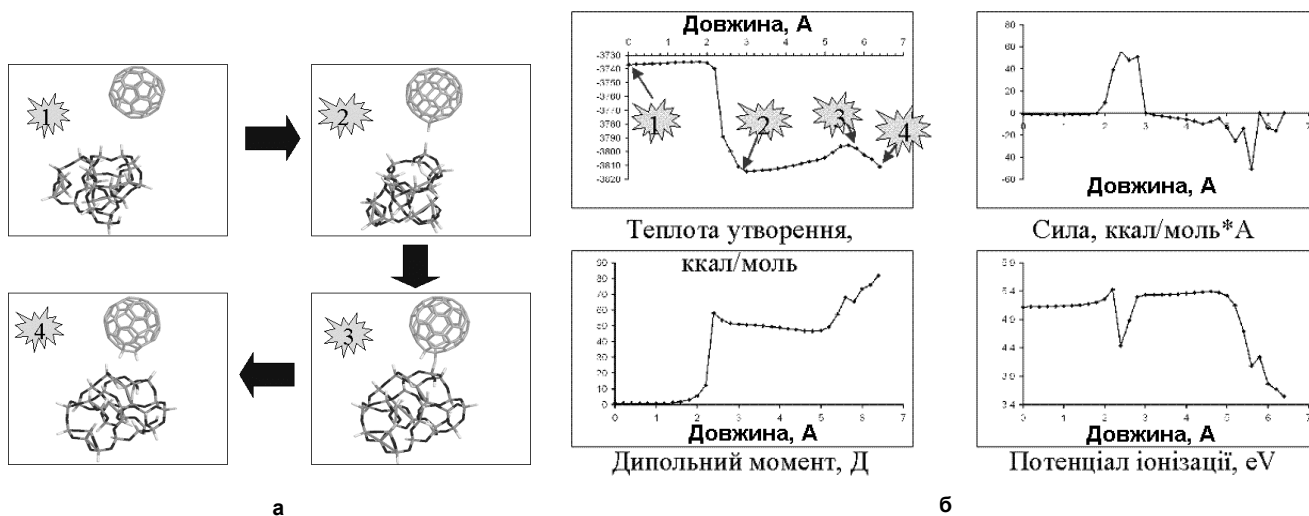
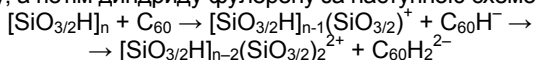


Рис. 2. Схема моделювання (а) та розраховані енергетичні характеристики (б) реакції фулерену з глобулою ПГС

Мас-спектр композиту ПГС із фулереном як при позитивній, так і при негативній поляризації не містить піків з показником  $m/z$  вище 250 а.о. Таким чином, можна констатувати, що в цій системі ПГС не здатен утримувати сорбований фулерен або його похідні на поверхні. Продукти реакції фулерену з ПГС осідають на стінках реактора у вигляді червоно-бурого смолистого продукту. Оскільки цей продукт неможливо виділити з реакційної суміші для експериментального дослідження, для пояснення процесів, які відбуваються при взаємодії фулерену з поверхнею ПГС, нами було застосовано квантовохімічне моделювання.

Квантовохімічне моделювання будови фулеренового композиту на основі ПГС. Квантовохімічні розрахунки проводилися напівемпіричним методом MNDO в параметризації PM3 в межах комплексів програм QChem (квантовохімічні розрахунки) та COSPECO (моделювання колибних спектрів) [3; 13].

Отриману в результаті квантовохімічного моделювання схему взаємодії фулерену з глобулою ПГС наведено на рис. 2(а). Як показали результати розрахунків, реакція фулерену з поверхнею ПГС призводить до утворення гідриду, а потім дигідриду фулерену за наступною схемою:



Аналіз зарядів в атомах в системі до, під час та після процесу показує, що має місце реакція гідридного переносу, коли з поверхні ПГС гідрид-іон  $\text{H}^-$  передається на фулереновий скелет з утворенням ковалентного зв'язку  $\text{C}-\text{H}$ . Після цього негативний заряд розподіляється по всіх атомах фулерену. Із розрахованих профілів реакції (рис. 2(б)) видно, що дигідрид, який утворюється в точці 3, зв'язаний із поверхнею ПГС містковим атомом водню, хоча його відрив вимагає незначних енергетичних витрат. Теплоти реакцій утворення моно- та дигідриду складають  $\Delta H_1 = -75$  ккал/моль,  $\Delta H_2 = -1$  ккал/моль, а бар'єри  $-\Delta E_1 = 0.5$  ккал/моль і  $\Delta E_2 = 24$  ккал/моль.

Фулеренгідрид-іони, як і гідриди фулерену, мають високу реакційну здатність (див. вступ) і при контакті з киснем та водою повітря мають перетворюватись на  $\text{C}_{60}\text{O}$ ,  $\text{C}_{60}$  чи олігофулерени. Також з високою ймовірністю такі частинки можуть реагувати з ароматичними розчинниками. Таким чином, квантовохімічне моделювання показало, що фулерен може реагувати з поверхнею

ПГС, утворюючи гідридні сполуки, які, вочевидь, перетворюються на кінцевий неідентифікований продукт.

**Висновки.** Синтезовано композит фулерену  $\text{C}_{60}$  з полігідридсилоксаном. Склад і будову композитів встановлено за допомогою колибної спектроскопії, мас-спектрометрії та квантовохімічних розрахунків. Показано, що сорбція на поверхні ПГС є зворотною і не веде до утворення стійких композитів.

1. Будкевич Г.Б., Слинякова И.Б., Полстянов Е.Ф., Дубинин М.М., Неймарк И.Е. Синтез и исследование ксерогелей гидрополисилоксана разной пористой структуры // Известия АН СССР. Серия химическая. – 1968. – №3. – С. 467–474.
2. Матишевська О.П., Прилуцька С.В., Бурлака А.П., Сидорчик С.П., Яцук В.М., Голуб О.А., Прилуцький Ю.І. Генерация радикальных форм кисню водних розчинах фулеренів  $\text{C}_{60}$  під дією опромінення // Phys. of Alive. – 2004. – V. 12, №2. – Р. 78–82.
3. Пилипенко А.Т., Заяц В.А., Хаврюченко В.Д., Фалендыш Е.Р. Программа, реализующая метод МПДГ/ВС с аналитическим вычислением первых производных и расчетом колебательных спектров // Журн. структ. химии. – 1987. – Т. 28, №5. – С. 155–156.
4. Слинякова И.Б., Будкевич Г.Б., Неймарк И.Е. Гидрофобный водно-кремнеземистый адсорбент со связью  $\text{Si}-\text{H}$  (ксерогель гидрополисилоксана) // Доклады Академии наук СССР. – 1964. – Т. 154, №3. – С. 692–694.
5. Слинякова И.Б., Будкевич Г.Б., Неймарк И.Е. Гели кремнийорганических соединений. 3. Адсорбционные и другие свойства водородно-кремнеземистого адсорбента со связью  $\text{Si}-\text{H}$  (ксерогеля гидрополисилоксана) // Коллоидный журнал. – 1965. – Т. 27, №5. – С. 758–764.
6. Стрелко В.В., Будкевич Г.Б., Каниболоцкий В.А., Высоцкий З.З. Исследование механизма спекания оксигирида кремния методом ЭПР. // материалы Всесоюзного совещания по изучению свойств твердого тела методами магнитного резонанса. – Красноярск, 1964. – С. 366–370.
7. Andrievskiy G.V., Galchinskaya V.Yu., Klochkov V.K., Kondakov I.K., Shitova G.B. New data on high anti-atherosclerotic efficacy of hydrated  $\text{C}_{60}$  fullerenes at the experimental atherosclerosis // 6th Biennial International Workshop Fullerenes and Atomic Clusters IWFA'2003, St Petersburg, Russia, June 30 – July 4, 2003. – P. 236.
8. Andrievskiy G.V., Roslyakov A.D., Klochkov V.K. Molecular-colloid systems of fullerenes in water as prototypes of the new class of pharmaceuticals // The Electrochemical Society Interface, Seattle, Washington. – Spring 1999. – Abs №689.
9. Khavryutchenko V.D., Tarasenko Yu.A., Kutz V.S., Khavryutchenko A.V. Polyhydridosiloxane – quantum chemistry view on structure, properties and technological utilisation // Int. Conf. on Silica Science and Technology. Extended abstracts. Mulhouse, France, Sept. 3–6. – 2001. – P. 176.
10. Pasch H., Schrepp W. MALDI-TOF Mass Spectrometry of Synthetic Polymers. – Heidelberg, 2003.
11. Rozhkov S.P., Goryunov A.S., Sukhanova G.A., Borisova A.G., Rozhkova N.N., Andrievskiy G.V. Solvent mediated and long-range interaction of protein molecules with hydrated fullerene clusters in water solutions // 5th Biennial International Workshop Fullerenes and Atomic Clusters IWFA'2001, St. Petersburg, Russia. – 2001. – P. 332.
12. Scharff P., Cui S. Nanosystems of polymerized fullerenes and carbon nanotubes. // Frontiers of Multifunctional Integrated Nanomaterials / Eds. E. Buzaneva; P. Scharff. – Netherlands, 2004.
13. Stewart J.J.P. Optimization of Parameters for Semi-empirical Methods II. Applications // J. Comp. Chemistry. – 1989. – Vol.10, №2. – P. 221–264.
14. <http://www.ruser.uni-heidelberg.de/~bl5/>.

Надійшла до редколегії 25.02.08

УДК 543.42.062+546.19.151.655

В. Зайцев, д-р. хім. наук, О. Трохименко, канд. хім. наук, Є. Писарев, канд. хім. наук

## АКТУАЛЬНІ ПИТАННЯ КОНТРОЛЮ ВМІСТУ ЙОДУ В ХАРЧОВИХ ПРОДУКТАХ, СІЛЬСЬКОГОСПОДАРСЬКІЙ СИРОВИНІ ТА БІОЛОГІЧНИХ РІДИНАХ

*Здійснено критичний аналіз існуючих нормативних документів з методів контролю вмісту загального йоду та його окремих форм у харчових продуктах, сільськогосподарській сировині та біологічних рідинах.*

*The critical analysis of existing normative documents on a quality monitoring of the contents of the common iodine and its separate forms in foodstuff, agricultural raw material and biological liquids is carried out.*

**Вступ.** Наразі у світі і Україні створено потужне промислове виробництво спеціалізованих продуктів харчування, які додатково збагачено (фортифіковано) вітамінами, макро- та мікроелементами, зокрема, йодом. Проте, як за умов дефіциту, так і надміру необхідних елементів та речовин незбалансований харчовий раціон на фоні існуючих екологічних проблем може призвести до серйозних порушень у роботі організму людини. Так, нестача йоду спричинює тяжкі захворювання щитоподібної залози, проте надмір його викликає йодоіндукований гіпертиреоз, лущення епідермісу і навіть некроз у піддослідних щурів [6]. Добова потреба організму людини в йоді становить біля 3 мкг на кг маси тіла.

У вигляді йодиду згаданий мікроелемент в організмі відіграє роль антиоксиданта за схемою [2]:  $2I^- + \text{пероксидаза} + H_2O_2 \rightarrow 2\text{Йодотирозин} + H_2O + 2e^-$ . Низка неорганічних аніонів, що характеризуються окисно-відновними властивостями, проявляють інгібіуючу дію до засвоєння йоду у формі йодиду, зокрема, нітрит (добавки до копчених м'ясних продуктів), нітрат (одна з головних складових мінеральних добрив, надлишки якого з городиною потрапляють до організму людини), тіоціанат (надмір спостерігається у біологічних рідинах курців та потрапляє в організм людини з деякими рослинами, зокрема, маніокою, що є основою харчування населення деяких тропічних країн). Зрозуміло, що йод у формі йодату, за допомогою якого наразі в Україні здійснюють йодування кухонної солі, згадану антиоксидантну роль здійснювати не в змозі. Підкреслимо, що при подоланні йододефіциту споживачеві необхідно брати до уваги відмінності у метаболізмі йоду, що входить до складу органічних сполук (морська капуста, інші морепродукти, продукти тваринного походження) та йоду у формі неорганічних сполук (йодид чи йодат у складі йодованої кухонної солі). Адже відомо, що організм людини здатен контролювати кількість йоду, що засвоюється ним з органічних сполук (надлишок виводиться у кишечник і евакуюється з організму), у той час як знешкодити надмірне надходження йоду у формі неорганічних сполук організм людини не в змозі, що спричиняє токсичну дію надлишку неорганічного йоду на низку внутрішніх органів людини. Наразі запропонований в Україні препарат ( $KIO_3$ ) для йодування солі є в 10 разів токсичнішим за той, що використовувався раніше ( $KI$ ). Йодат калію є стійкішим до дії вологи і сонячних променів порівняно з йодидом, з огляду на це для йодування кухонної солі він має переваги для виробника, а не для споживача.

Даних про природний вміст йоду у харчових продуктах, вироблених у різних регіонах України, та у дієті пересічного українця, недостатньо. Підкреслимо, що в країнах Євросоюзу введено обмеження на максимально допустимий вміст йоду в натуральному молоці (не більше  $100 \text{ мкг/дм}^3$ ), а в деяких зразках цільного молока Канади вміст йоду досягає  $1500 \text{ мкг/дм}^3$  і дієтологи занепокоєні використанням такого молока в дитячому харчуванні. Додамо, що йод у натуральному молоці міститься як у вигляді йодиду, так і у складі органічних сполук. Таким чином, контроль

вмісту загального йоду та його окремих форм у харчових продуктах, сільськогосподарській сировині та біологічних рідинах є актуальною проблемою.

**Мета роботи** – критичний аналіз діючих нормативних документів (НД) в Україні з методів контролю вмісту йоду в харчових продуктах, сільськогосподарській сировині та біологічних рідинах.

Результати та їх обговорення. При визначенні загального вмісту йоду в об'єктах (екооб'єкти, харчові продукти, сільськогосподарська сировина) залежно від способів їх попередньої пробопідготовки одержують водні розчини, що містять різні іонні форми йоду: йодид після сухої лужної і йодат, після вологої кислої і лужної [3] мінералізації. Йодид це іонна форма йоду, яка найчастіше використовується для визначення йоду в об'єктах після попередньої пробопідготовки різноманітними методами аналізу. Визначення йоду у вигляді його оксоформ – йодату, періодату, елементного йоду чи йодумісних органічних сполук (йодоформ, інші йодалкіли) [4] здійснюють значно рідше. Проте, використовуючи відповідну пробопідготовку для переведення однієї форми йоду в іншу чи різні форми йоду в одну (загальний йод) одержують надійні аналітичні результати будь-яким методом аналізу і для інших форм йоду.

Оригінальні методики визначення йоду у різних його формах, що наведено в літературі, ґрунтуються на титриметричних, фотометричних, хроматографічних, кінетичних та електрохімічних методах аналізу. Найчастіше використовують спектрофотометрію у видимій частині спектру (йод-крохмальний комплекс з  $\lambda_{\text{max}} = 590 \text{ нм}$ ; елементний йод у хлороформі з  $\lambda_{\text{max}} = 510 \text{ нм}$ ; забарвлені іонні асоціати хелатних комплексів металів з аніонами йоду в нітробензолі, зокрема,  $[Fe(1,10\text{-фенантролін})_3]I_2$ ), а також в УФ-частині спектру (трийодидний комплекс  $I_3^-$  у водному розчині,  $\lambda_{\text{max}} = 288 \text{ нм}$ ). Каталітичний вплив йодиду на церій(IV)-арсенітну, залізо(III)-нітритну і деякі інші редокс-реакції використовуються для його кінетичного визначення [1]. Серед інших поширених методів визначення йоду необхідно назвати йонну, рідинну і газову хроматографію, а також атомно-емісійну спектроскопію з індуктивно зв'язаною плазмою. Відомі також інші інструментальні методи визначення йоду, серед яких необхідно виділити електро- і радіохімічні, а також атомно-абсорбційний.

НД – це ГОСТи колишнього СРСР, термін дії, яких в Україні подовжено до затвердження нових НД, ДЕСТи України, які зазвичай є гармонізованими з європейськими стандартами.

Проблема забезпечення контрольно-аналітичних лабораторій методиками кількісного визначення йоду є досить гострою. Методики виконання вимірювання масової частки йоду, офіційно затверджені як ГОСТ, ДСТУ, ТУ, призначені для визначення йоду на рівні міліграмових кількостей на кілограм. Проте, актуальною є проблема визначення мікрограмових кількостей йоду на кілограм продукту. У таблиці наведено такі відомості про методики НД: метод визначення та його принцип, спосіб пробопідготовки та діапазон вимірюваних концентрацій. Деякі з

наведених у таблиці методик потребують внесення уточнень і виправлення помилок, вони не є оптимізованими за оптимальними умовами перебігу хімічної реакції, а отже за чутливістю з точки зору можливості хімічних реакцій, покладених в їх основу, застарілими з точки зору побудови градувальних графіків, оскільки загальні об'єми розчинів, що використовуються, коливаються від 100 до 25 мл. Вимірювання оптичної густини в спектрофотометричних методах рекомендується здійснювати за  $\lambda_{\text{ефект.}}$ , а не за  $\lambda_{\text{максим.}}$ . Спектрофотометричні методи є найдоступнішими, з них спектрофотометричні каталітичні доступність поєднують з високою чутливістю. Затверджені електрохімічні методи є чутливими, але малодоступними для пересічних контрольно-аналітичних лабораторій, оскільки розроблені під певні прилади, що випускаються приватними фірмами в обмеженій кількості.

В КНУ сумісно з УкрНДІспиртбіопрод розроблено методику виконання вимірювань вмісту загального

йоду у водах, напоях та продуктах харчування кінетичним каталітичним методом, що ґрунтується на реакції Кольтгофа-Сендела з різними способами прободготовки (сухим лужним і вологим кислим з мікрохвильовим прискоренням). Методика є доступною для пересічних контрольно-аналітичних лабораторій, оскільки з обладнання потребує наявності лише спектрофотометра чи фотоелектроколориметра [5].

Для подальшої успішної реалізації програм йодопрфілактики в Україні з точки зору хіміків-аналітиків необхідними є такі заходи: удосконалення діючої системи контролю реального надходження йоду в організм людини і системи моніторингу вмісту цього мікроелемента в біосередовищах. Вдосконалення існуючих і впровадження нових методів хіміко-аналітичного контролю за вмістом йоду в харчових продуктах. Необхідність розробки або закупки автоматичних аналізаторів для виконання контрольно-аналітичними лабораторіями рутинних аналізів.

Таблиця

## Нормативні документи з методів визначення вмісту йоду в об'єктах

| Назва НД                                                                                                                  | Метод визначення та його принцип                                                                                                                                                                                                                                                                                      | Пробопідготовка; діапазон вимірюваних концентрацій                                                                                                                                                                                                                                                                                         | Примітки                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Документи радянської доби, термін дії яких подовжено українським законодавством або знято обмеження терміну їх дії</b> |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |
| ГОСТ 23268.0-78-23268.18.78. Воды минеральные и питьевые лечебные, лечебно-столовые и природные столовые                  | Титриметричний; титрування тіосульфатом елементного йоду<br>$I_2 + 2S_2O_4^{2-} \rightarrow 2I^- + S_4O_6^{2-}$                                                                                                                                                                                                       | Йодид, що міститься у зразках вод, окиснюють бромом до йодату:<br>$I^- + 3Br_2 + 3H_2O \leftrightarrow IO_3^- + 6Br^- + 6H^+$ .<br>Далі пробу підкислюють і додають надмір йодиду, внаслідок чого виділяється йод:<br>$IO_3^- + 8I^- + 6H^+ \leftrightarrow 3I_3^- + 3H_2O$ ;<br>0,2-20 мг/дм <sup>3</sup>                                 | Недостатня чутливість методик, використання вогнебезпечного токсичного розчинника                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |
|                                                                                                                           | Екстракційно-фотометричний; фотометрування гексанового екстракту йоду                                                                                                                                                                                                                                                 | Йодид, що міститься у зразках вод, окиснюють нітритом до елементного йоду:<br>$2I^- + 2NO_2^- + 4H^+ \rightarrow I_2 + 2NO + 2H_2O$ ;<br>0,5-5 мг/дм <sup>3</sup>                                                                                                                                                                          |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |
| ГОСТ 13685-84 п. 2.11; 2.12. Соль поваренная. Методы испытаний                                                            | Фотометричний, фотометрування синього йод-крохмального комплексу                                                                                                                                                                                                                                                      | Йодид, яким фортифіковано кухонну сіль, окиснюють бромом до йодату:<br>$I^- + 3Br_2 + 3H_2O \leftrightarrow IO_3^- + 6Br^- + 6H^+$ .<br>Далі пробу підкислюють і додають надмір йодиду, внаслідок чого виділяється йод:<br>$IO_3^- + 8I^- + 6H^+ \leftrightarrow 3I_3^- + 3H_2O$ ;<br>0,5-5 мг/кг                                          | Методики не оптимізовані з точки зору побудови градувального графіка та оптимальних умов вимірювання аналітичного сигналу, внаслідок чого наважка проби для аналізу досягає 10–50 г. Помилки у розрахунках, описі принципу методу, неточності у позначеннях                                                                                                                                              |
|                                                                                                                           | Титриметричний; титрування тіосульфатом елементного йоду<br>$I_2 + 2S_2O_4^{2-} \rightarrow 2I^- + S_4O_6^{2-}$                                                                                                                                                                                                       | Йодид, що міститься у зразку кухонної солі, окиснюють перманганатом у слабкислому середовищі до йодату за схемою:<br>$I^- + 2MnO_4^- + 2H^+ \rightarrow IO_3^- + 2MnO_2 + H_2O$ .<br>Далі пробу підкислюють і додають надмір йодиду, внаслідок чого виділяється йод:<br>$IO_3^- + 8I^- + 6H^+ \rightarrow 3I_3^- + 3H_2O$ ;<br>від 5 мг/кг |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |
| ГОСТ 28458-90. Корма растительные                                                                                         | Фотометричний каталітичний; методика ґрунтується на каталітичному впливі йодиду на ферум(III)-нітритну реакцію:<br>$Fe^{3+} + NO_2^- + H_2O \rightarrow Fe^{2+} + NO_3^- + 2H^+$ .<br>Надмір феруму(III) визначають фотометруванням ферум(III)-тіоціанатного комплексу:<br>$Fe^{3+} + 4SCN^- \rightarrow [Fe(SCN)_4]$ | Суха лужна (КОН) мінералізація зразків, за якої усі форми йоду перетворюються у йодид. Йодид із сухого мінерального залишку вилучають водою, у середовищі якої здійснюють визначення; 0,06-0,2 мг/кг                                                                                                                                       | Методика є мало чутливою внаслідок:<br>а) перебігу каталітичної реакції методикою не за оптимальних умов;<br>б) невеликого значення коефіцієнту молярного світлопоглинання ферум(III)-тіоціанатного комплексу.<br>Для підвищення чутливості визначення використовують велику наважку зразка (до 10 г), що є незручним для мінералізації проби та знижує експресність методики. Похибка визначення ~ 40 % |

Закінчення табл.

| Назва НД                                                                                                                                                          | Метод визначення та його принцип                                                                                                                                                                     | Пробопідготовка; діапазон вимірюваних концентрацій                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | Примітки                                                                                                                                                                                                                         |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| ГОСТ 26185-84. п. 3.14. Водоросли морские и продукты их переработки                                                                                               | Візуально-фотометричний йод-крохмальний метод (якісне визначення). Для кількісного визначення рекомендується екстракційно-фотометричний метод. Фотометрують бензиновий чи хлороформний екстракт йоду | Суха лужна ( $K_2CO_3$ ) мінералізація зразків з подальшим вилученням йодиду водою із сухого залишку. Розчин обробляють нітритом для виділення елементного йоду; $2I^- + 2NO_2^- + 4H^+ \rightarrow I_2 + 2NO + 2H_2O$ ; кількісне визначення – від 100 мг/кг                                                                                                        | Неповне озолоння проб пропонованою методикою пробопідготовки. Застосування вогнебезпечного токсичного органічного розчинника. Методика не оптимізована з точки зору оптимального співвідношення об'ємів водної та органічних фаз |
| <b>НД, затверджені українським законодавством</b>                                                                                                                 |                                                                                                                                                                                                      |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |                                                                                                                                                                                                                                  |
| ТУ У 18.446-97. Сіль кухонна йодована                                                                                                                             | Титриметричний; титрування тiosульфатом елементного йоду; $I_2 + 2S_2O_4^{2-} \rightarrow 2I^- + S_4O_6^{2-}$                                                                                        | Йодат, яким фортифіковано кухонну сіль, відновлюють у кислому середовищі надміром йодиду до елементного йоду; $IO_3^- + 5I^- + 6H^+ \rightarrow 3I_2 + 3H_2O$ ; від 8 мг/кг                                                                                                                                                                                          | Проблеми відбору середньої проби                                                                                                                                                                                                 |
| ТУ У 23522451-004. Метод визначення йодид-іону у водорості спіруліні                                                                                              | Аналогічно ГОСТ 26185-84                                                                                                                                                                             | Суха лужна ( $K_2CO_3$ ) мінералізація зразків з подальшим вилученням йодиду водою із сухого залишку. Розчин обробляють нітритом для виділення елементного йоду; $2I^- + 2NO_2^- + 4H^+ \rightarrow I_2 + 2NO + 2H_2O$ ; кількісне визначення – від 100 мг/кг                                                                                                        | Не наведено концентрації розчинів, що використовуються в аналізі                                                                                                                                                                 |
| МВВ 081/12-0066-02. Методы измерения массовой концентрации иодид-ионов в иодированных продуктах (напитки безалкогольные, воды питьевые и минеральные, хлеб, соль) | Інвенсійно-вольтамперометричний метод, що ґрунтується на здатності йодид-іону накопичуватися на поверхні електрода при певному потенціалі з подальшим катодним відновленням                          | Напої безалкогольні, води питні і мінеральні 0,005–1,3 мг/дм <sup>3</sup> ; хліб 0,2–2,3 мг/кг; сіль кухонна 1,0–60 мг/кг                                                                                                                                                                                                                                            | Методика дозволяє визначати природний вміст йоду, проте методику розроблено під конкретний прилад певної фірми, а отже вона є малодоступною                                                                                      |
| МВВ 081/12-0146-04. Методика виконання вимірювань вмісту загального йоду у водах, напоях та продуктах харчування кінетичним каталітичним методом                  | Фотометричний каталітичний; методика ґрунтується на каталітичному впливі йодиду на церій(IV)-арсенітну редокс-реакцію: $2Ce^{4+} + AsO_3^{3-} + H_2O \rightarrow 2Ce^{3+} + AsO_4^{3-} + 2H^+$       | Два варіанти пробопідготовки: суха лужна ( $K_2CO_3$ ) мінералізація зразків з подальшим вилученням йодиду водою та волога кислотна ( $HNO_3$ ) мінералізація з мікрохвильовим прискоренням. Поєднання реакції Сендєла-Кольтгофа з кислотною мінералізацією проб здійснено завдяки введенню добавок сульфамінової кислоти; від 10 до 1000 мг/дм <sup>3</sup> включно | Методика дозволяє визначати природний вміст йоду, є доступною, проте передбачає використання токсичних сполук арсену(III)                                                                                                        |

1. Перес-Бенедито Д., Сильва М. Кинетические методы в аналитической химии. – М.: Мир, 1991. – 170 с. 2. Подрушняк А.Е., Макачук Т.Л., Кравцова Ю.В. Актуальні проблеми фортифікації та контролю якості харчових продуктів, збагачених йодом // Науковий вісник НДІ ім. Медведя – 2002. – С. 91–94. 3. Трохименко О.М., Зайцев В.Н. Кинетическое определение йодида по реакции Кольтгофа-Сендєла с использованием дифениламин-п-сульфокислоты для определения снижения концентрации  $Ce(IV)$  // Журн. аналит. химии. – 2004. – Т.59, № 5. – С. 491–494. 4. Трохименко О., Зай-

цев В.Н. Наукометричні дослідження публікацій за останні три десятиріччя з методів визначення різних форм йоду в об'єктах // Методи і об'єкти хімічного аналізу – 2009. – Т.4, № 1. – С. 4–10. 5. Трохименко О.М., Зайцев В.М. Спосіб визначення йодид-іонів у воді Патент України № 49246А. Бюл. № 9 від 16.09.2002 р. 6. Edmonds J.S., Morita M. Technical reports // Pure Appl. Chem. – 1998. – Vol.70. – P. 1567–1584.

Надійшла до редколегії 29.12.08

УДК 543.2, 542.61, 611.185.1

В. Старова, асп., О. Костюк, студ., С. Куліченко, канд. хім. наук

## ІЗОЕЛЕКТРИЧНА ТОЧКА БІЛКІВ У РОЗЧИНАХ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН ЯК ФАКТОР УМОВ МІЦЕЛЯРНО-ЕКСТРАКЦІЙНОГО ВИЛУЧЕННЯ БІОЛОГІЧНИХ СУБСТРАТІВ

Вивчено вплив білків на параметри фазоутворення у розчинах додецилсульфату натрію. Встановлено зміну температури фазоутворення та об'єму міцелярної фази при значеннях рН близьких до ізоелектричної точки білку. Знайдені ефективні значення ізоелектричної точки овальбуміну в присутності поверхнево-активних речовин різного типу. Показано зменшення значення ізоелектричної точки білку у присутності салицилової кислоти при сталості параметрів фазоутворення. Запропоновано умови міцелярно-екстракційного вилучення білків з поверхонь різної природи.

The influence of the proteins on the phase formation parameters was studied. The changes of phase formation temperature and the volume of the surfactant-rich phase at pH values close to the isoelectric point of protein were established. The effective values of the isoelectric point in the presence of various surfactants were found. The decreases of isoelectric point values in the presence of salicylic acid at the constant phase formation parameters were shown. The suitable conditions for effective micellar extractions of the proteins from solid surfaces were proposed.

**Вступ.** При виділенні білків із природних об'єктів створення нових ефективних методів концентрування являється актуальним завданням [18, 23]. Міцелярна

екстракція фазами неіонних поверхнево-активних речовин (НПАР) при температурі помутніння виступає перспективним методом концентрування та розділення гід-

рофобних і гідрофільних білкових субстратів [11, 14]. Основними перевагами міцелярної екстракції є досягнення високих коефіцієнтів концентрування при використанні невеликих об'ємів проби, вибіркоче вилучення гідрофобних білків [14] та можливість сполучення з рядом фізико-хімічних методів визначення, у тому числі з високоефективною рідинною хроматографією [9, 10, 13, 16]. Проте недостатнє вилучення гідрофільних сполук та необхідність нагрівання системи обмежують застосування фаз неіонних ПАР для концентрування лабільних біологічних субстратів.

Застосування альтернативної низькотемпературної міцелярної екстракції фазами іонних ПАР (ІПАР) для концентрування білкових субстратів підвищує ефективність їх вилучення за рахунок сполучення електростатичних та гідрофобних взаємодій. Серед ІПАР найбільш перспективною для концентрування білків вбачається аніонна ПАР - додецилсульфат натрію (ДДСН), що характеризується оптимальними значеннями розчинності, критичної концентрації міцелоутворення (ККМ), температури Крафта та сольобілізаційної ємності утворюваних міцелярних фаз. Сполучення попереднього міцелярно-екстракційного концентрування біологічних субстратів фазами на основі ДДСН з методом їх електрофоретичного розділення сприяє більш надійному виявленню та визначенню індивідуальних білків у природних об'єктах [7, 20]. Фазоутворення у розчинах ІПАР відбувається при охолодженні міцелярних розчинів нижче за температуру Крафта [6]. Введення електролітів [19, 21], органічних розчинників [6] та різних гідротропів [12, 17] також сприяє утворенню іонно-активних фаз. Суттєве підвищення ступеню вилучення білків відбувається у присутності відповідних модифікуючих добавок. Так, міцелярні фази утворені з розчинів ДДСН при одночасній присутності гідротропу та електроліту здатні вилучати білкові субстрати практично повністю [4]. Ефективними модифікаторами багатьох систем на основі ПАР виступають хлорид натрію та саліцилова кислота [17, 21].

Ізоелектрична точка (pI) – важливий параметр, що визначає умови та ефективність екстракційного концентрування білків [2, 3, 7]. Так, білкові субстрати найбільш повно вилучаються міцелярними фазами та органічними розчинниками при значеннях  $pH \approx pI$  [4, 15]. За цих умов білок частково втрачає іонну атмосферу, його заряд близький до нуля, а білкові молекули здатні безперешкодно зближуватись до радіусу дії ван-дер-ваальсових сил, як наслідок, розмір білкових агрегатів збільшується і у водних розчинах формується осад [2, 3]. Значення pI визначає також іонну форму білкового субстрату при певній кислотності середовища, що важливо при виборі умов розділення білків, зокрема електрофоретичними методами [7, 8, 20].

У літературі відзначається здатність електролітів і поверхнево-активних речовин впливати на стан кислотно-основних рівноваг органічних протолітів та pI білкових субстанцій [5, 8, 22]. Тому, метою роботи було вивчити вплив поверхнево-активних речовин різної природи та модифікуючих добавок хлориду натрію та саліцилової кислоти на значення ізоелектричної точки білку. При цьому важливим було встановити специфіку фазового розшарування у розчинах ДДСН у присутності білкових субстратів при  $pH \approx pI$ .

**Реагенти та апаратура.** У роботі використовували аніонну ПАР додецилсульфат натрію ("Merck"), неіонну ПАР Triton X-100 ("Merck") і катіонну ПАР етоній ("Фармак"). Вміст основної речовини в препаратах поверхнево-активних речовин становив  $\geq 99\%$ . Модифікатори хлорид натрію та саліцилова кислота були кваліфікації

"ч.д.а.". Робочі розчини ПАР та модифікаторів готували розчиненням відповідних точних наважок у дистильованій воді. Розчини овальбуміну ( $M_r = 4,3 \cdot 10^4$  Да,  $pI = 4,8$ ) готували розчиненням відповідних наважок у воді згідно з [7]. Розчини казеїну ( $M_r = 7,5 \cdot 10^4$  Да,  $pI = 4,7$ ) та бичачого сировоточного альбуміну – БСА ( $M_r = 6,7 \cdot 10^4$  Да,  $pI = 4,9$ ) готували розчиненням точних наважок у 0,05 моль/л розчині ДДСН. Кислотність розчинів встановлювали додаванням 0,1 моль/л розчинів HCl та NaOH (фіксагал) і контролювали за допомогою рН-метра "pH-340" зі скляним електродом ЭСЛ-43-07.

**Методика експерименту.** Для дослідження впливу ПАР та модифікуючих добавок на значення ізоелектричної точки в роботі використовували найбільш поширений білок овальбумін. Висока розчинність овальбуміну забезпечувала можливість створення оптимальних концентраційних умов для встановлення констант дисоціації аміно- та карбоксильних груп білку методом рН-метричного титрування.

**Встановлення ізоелектричної точки овальбуміну.** В стакан ємністю 50 мл відбирали з курячого яйця 20 мл білку ( $m \approx 18$  г), додавали (за необхідності) певні кількості розчинів ПАР, хлориду натрію і саліцилової кислоти, доводили дистильованою водою до 40 мл і перемішували (магнітна мішалка). Утворений після розчинення овальбуміну осад глобулінів відфільтрували через марлевий шар. Відбирали 10 мл аліквоти та проводили рН-метричне титрування розчину овальбуміну. Для визначення кількості і константи дисоціації аміногруп білку титрування проводили 0,05 моль/л розчином HCl, а для визначення карбоксильних груп – 0,05 моль/л NaOH.

Значення  $pK_{NH_2}$  та  $pK_{COOH}$  розраховували на основі кривих рН-метричного титрування за допомогою програми Нурерqua [1]. При проведенні розрахунків застосовували модель, що враховувала одночасну присутність у молекулі білку аміно- та карбоксильних груп. На основі кривих титрування овальбуміну було встановлено кількість присутніх у системі  $NH_2$  та  $COOH$  груп, яку враховували для подальших розрахунків значення pI у розчинах ПАР. Розрахунок значень pK функціональних груп білків у присутності саліцилової кислоти проводили в рамках моделі, яка враховувала вміст та протонодонорні властивості останньої. Розрахунок значень pI проводили за формулою [2]:  $pI = (pK_{NH_2} + pK_{COOH})/2$ . Точність визначення ізоелектричної точки даним методом була оцінена зіставленням експериментальних та відомих з літератури значень pI гліцину та овальбуміну і не перевищувала 0,03 для амінокислоти та 0,05 для білку.

**Встановлення параметрів фазоутворення.** Водні розчини ДДСН, які містили всі необхідні компоненти, поміщали у калібровані мірні циліндри об'ємом 10 мл, закріплювали у штативи та поміщали у водяну баню. Для отримання кристалічної фази у системах ДДСН, ДДСН-NaCl, ДДСН- $H_2Sal$  розчини охолоджували до 3 °С. Формування компактної рідкої міцелярної фази у системі ДДСН- $H_2Sal$ -NaCl відбувалось шляхом нагрівання розчинів вище температури фазоутворення (30 °С), їх гомогенізації, та наступного охолодження до 20 °С. Температуру розчинів контролювали за допомогою термометрів, занурених у циліндри та безпосередньо у водяну баню. Температуру фазоутворення фіксували при появі у розчинах характерної опалесценції. Утворювана міцелярна фаза ДДСН збиралась на дні циліндру. Об'єму фази фіксували у рівноважних умовах досягнення сталості концентрацій компонентів у водній та міцелярній фазах.

**Оцінка ефективності вилучення овальбуміну у фази ДДСН.** Ефективність вилучення овальбуміну оціню-

вали спектрофотометричним методом за біуретовою реакцією [7]. Отриману після декантації водного розчину міцелярну фазу, яка містила овальбумін, перенесли у мірну колбу ємністю 25 мл, додавали 5 мл 10% розчину неіонної ПАР Triton X-100, встановлювали рН 7-8, потім додавали 5 мл біуретового реактиву та доводили дистильованою водою до позначки. Через 20 хв вимірювали оптичну густину отриманого розчину в кюветах з  $l = 2$  см при  $\lambda = 550$  нм; розчин порівняння – вода. Похибка оцінки ступеню вилучення білків в експерименті не перевищувала 1%.

**Результати та обговорення.** Температура фазоутворення ( $T_{ф.у.}$ ) та об'єм утвореної фази ( $V_{м.ф.}$ ) в індивідуальних розчинах ДДСН із збільшенням рН монотонно збільшуються (рис., криві 1, 2). Введення у систему білків спричиняє зміну параметрів фазоутворення. Отримані для системи білок-ДДСН залежності  $T_{ф.у.}$ ,  $V_{м.ф.} = f(\text{pH})$  характеризуються наявністю максимуму при  $\text{pH} \approx \text{pI}$  (рис., криві 3, 4). Температура фазоутворення в системі при  $\text{pH} \approx \text{pI}$  близька до кімнатної і становить 18 °C.

Вплив добавок білку на параметри фазоутворення у кислих розчинах при  $\text{pH} < \text{pI}$  незначний, а при  $\text{pH} > \text{pI}$  значення температури фазоутворення та об'єму фази у системі білок-ДДСН значно нижчі, ніж для індивідуальних розчинів ДДСН (рисунок).

Екстремуми на залежностях  $T_{ф.у.}$ ,  $V_{м.ф.} = f(\text{pH})$  зберігаються для білків різної природи. Однак із збільшенням гідрофобності білку вплив ізоелектричної точки на параметри фазоутворення стає менш вираженим. Так, у системі БСА-ДДСН при  $\text{pH} \approx \text{pI} \approx 4$  кристалічний осад починає формуватись при 12 °C, а об'єм фази становить 1,2 мл. У присутності казеїну  $T_{ф.у.} = 7$  °C,  $V_{м.ф.} = 0,8$  мл, відповідно. В інтервалі існування заряджених форм казеїну і БСА температура фазоутворення досить низька ( $\leq 5$  °C), а значення об'ємів фаз практично незмінні ( $\approx 0,5$  мл). Збільшення концентрації ДДСН нівелює вплив білків на параметри фазоутворення. Так, при концентрації ДДСН 0,1 моль/л, залежності  $T_{ф.у.}$ ,  $V_{м.ф.} = f(\text{pH})$ , отримані для індивідуальних розчинів ДДСН та для системи білок-ДДСН, мають аналогічний характер. Таким чином, зменшення температури фазоутворення та об'єму утвореної у розчинах ДДСН фази у присутності білків обумовлене формуванням у системі агрегатів білок-ДДСН, що призводить до зменшення значень ККМ і відповідно зниженню значень температури Крафта.

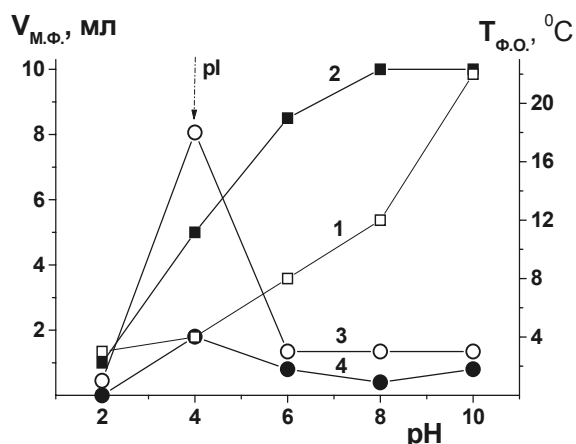


Рис. Залежність температури фазоутворення (1, 3) і об'єму (2, 4) утвореної фази ДДСН у відсутності (1, 2) та присутності (3, 4) овальбуміну від рН.  $C_{\text{ДДСН}} = 0,05$  моль/л,  $C_{\text{овальбумін}} = 0,2$  мг/мл,  $V_0 = 10$  мл

Ступені вилучення білкових субстратів у міцелярній фазі, що формуються з індивідуальних розчинів ДДСН, незначні. Застосування модифікуючих добавок хлориду натрію і саліцилової кислоти забезпечує практично повне вилучення білків та сприяє досягненню високих значень коефіцієнту абсолютного концентрування [4]. При цьому значення коефіцієнта концентрування суттєво залежить від об'єму утворюваних міцелярних фаз. Встановлено, що у присутності білку параметри фазоутворення у двокомпонентній системі ДДСН-NaCl практично не змінюються. Так, при введенні у систему 1 мг/мл овальбуміну значення  $T_{ф.у.}$  збільшується лише на 3 °C, а об'єму міцелярної фази – на 0,5 мл. При цьому фаза ДДСН-NaCl не щільна та має великий об'єм, що негативно позначається на коефіцієнті концентрування.

Одночасна присутність у системі електроліту і саліцилової кислоти сприяє формуванню компактною високов'язкої рідини ( $T_{ф.у.} \approx 30$  °C). Однак, при введенні білку в трьохкомпонентну систему ДДСН-NaCl-H<sub>2</sub>Sal температура фазоутворення підвищується на 6 °C, а об'єм міцелярної фази збільшується на 1 мл. Така зміна параметрів фазоутворення на ефективності вилучення білків модифікованими фазами ДДСН не позначається. Разом з цим, незначне збільшення  $T_{ф.у.}$  у системі денатурації білкових субстратів не викликає. Проблема зменшення коефіцієнту концентрування внаслідок збільшення об'єму міцелярної фази вирішується підбором оптимальних концентраційних умов у системі при використанні більших об'ємів проби, або введенням додаткових модифікуючих добавок. Примітно, що у трьохкомпонентній системі ДДСН-NaCl-H<sub>2</sub>Sal на залежностях  $T_{ф.у.}$ ,  $V_{м.ф.} = f(\text{pH})$  прояв специфічного впливу білку на параметри фазоутворення в області  $\text{pI}$  практично відсутній.

Відомо, що присутні у розчинах білків електроліти та поверхнево-активні речовини різного типу здатні впливати на стан кислотно-основних рівноваг. У цьому зв'язку пошук оптимальних умов міцелярно-екстракційного вилучення білків пов'язаний із попередньою оцінкою ефективних значень  $\text{pI}$ . Тому у роботі досліджено вплив етонію, Triton X-100, ДДСН, хлориду натрію та саліцилової кислоти на ефективні значення  $\text{pK}$  овальбуміну. Встановлено, що при введенні у водний розчин овальбуміну добавок ДДСН та Triton X-100 значення констант дисоціації аміногруп білку збільшуються, а у присутності саліцилової кислоти та етонію, навпаки, – зменшуються. Хлорид натрію на протонакцепторні властивості аміногруп білку практично не впливає. При цьому ефективні значення  $\text{pK}_{\text{NH}_2}$  у системах ДДСН-H<sub>2</sub>Sal та ДДСН-H<sub>2</sub>Sal-NaCl нижчі, ніж у водному розчині овальбуміну (таблиця).

Значення константи дисоціації карбоксильних груп білку у присутності ПАР та модифікуючих добавок також змінюється. Так, зростання значень  $\text{pK}_{\text{COOH}}$  відбувається при додаванні аніонної та неіонної ПАР а також електроліту. З іншого боку саліцилова кислота здатна збільшувати протондонорні властивості карбоксильних груп білку. Значне зменшення ефективних значень  $\text{pK}_{\text{COOH}}$  у системі білок-катионна ПАР можна пояснити проявом електростатичних взаємодій між негативно зарядженими дисоційованими за карбоксильними групами частинками білку та катіонами етонію з одночасною солубілізацією білку міцелярними агрегатами КПАР (таблиця).

Розраховане на основі кривих рН-метричного титрування водних розчинів значення ізоелектричної точки овальбуміну добре корелює із зазначеними у [7] даними ( $\text{pI} = 4,6$ ). Аналізом отриманих у роботі даних встановлено, що додавання електроліту призводить до логічного невеликого зменшення  $\text{pI}$  білку, що можна пояснити змі-

ною іонної сили середовища. У розчинах ДДСН і Triton X-100 значення  $pI$  збільшується, а у мицелярному розчині катіонної ПАР етонію – значно зменшується. Додавання саліцилової кислоти до водного розчину білку сприяє зменшенню значення  $pI$  овальбуміну. При цьому, введення саліцилової кислоти у мицелярні розчини нівелює вплив ДДСН і сприяє зменшенню  $pI$ . Тому в трьохкомпонентній системі ДДСН- $H_2Sal$ - $NaCl$  значення  $pI \approx 4$ , що співпадає із значенням  $pH$ , при якому досягаються максимальні ступені вилучення білкових субстратів.

Таблиця

Значення  $pK_{NH_2}$ ,  $pK_{COOH}$  та  $pI$  овальбуміну у різних системах

| Система                 | $pK_{NH_2}$ | $pK_{COOH}$ | $pI_{эф}$ |
|-------------------------|-------------|-------------|-----------|
| Водний розчин           | 6,27        | 3,46        | 4,86      |
| ДДСН                    | 6,52        | 4,52        | 5,52      |
| Triton X-100            | 6,63        | 3,86        | 5,24      |
| Етоній                  | 6,09        | 1,73        | 3,91      |
| $NaCl$                  | 6,24        | 3,71        | 4,97      |
| $H_2Sal$                | 5,11        | 2,90        | 4,00      |
| ДДСН- $H_2Sal$          | 5,74        | 3,70        | 4,72      |
| ДДСН- $H_2Sal$ - $NaCl$ | 5,08        | 3,42        | 4,25      |

$C_{ДДСН} = 0,1$  моль/л,  $C_{Triton X-100} = 0,05$  моль/л,  $C_{етоній} = 0,25$  моль/л,  $C_{H_2Sal} = 0,04$  моль/л,  $C_{NaCl} = 6\%$ ,  $C_{білку} = 450$  мг/мл

При проведенні криміналістичних та біохімічних досліджень для встановлення наявності, походження, складу та властивостей біологічних субстратів першочерговою задачею являється виділення білків у гомогенному, бажано, нативному стані з твердих носіїв та складних матриць [2, 3, 24]. Тому в роботі проведено оптимізацію концентраційних умов та кислотності для ефективного мицелярно-екстракційного вилучення овальбуміну та розроблено методику виділення овальбуміну модифікованими фазами ДДСН з твердих поверхонь різного типу.

Встановлено, що максимальне вилучення білку досягається при його вилученні розчином ДДСН при  $pH$  6 і проведенні фазового розшарування при  $pH$  4. Ці значення  $pH$  добре корелюють із наведеними у таблиці ефективними значеннями ізоелектричної точки овальбуміну в індивідуальному розчині ДДСН та у трьохкомпонентній системі ДДСН- $H_2Sal$ - $NaCl$ , відповідно.

**Методика.** Виділення білку з твердої поверхні проводили тканиною, змоченою у 0,05 моль/л розчині ДДСН з  $pH$  6. Потім тканину поміщали у стакан ємністю 50 мл, що містив 50 мл 0,05 моль/л розчину ДДСН, та відмивали протягом 20 хв (магнітна мішалка). Після вилучення тканини до розчину овальбуміну додавали 0,138 г саліцилової кислоти, встановлювали  $pH$  4 та додавали 3 г хлориду натрію. Суміш нагрівали до температури  $>T_{фy}$  ( $30^\circ C$ ), перемішували та охолоджували до кімнатної температури. Утворена після охолодження розчину мицелярна фаза ДДСН збиралась на дні стакану ( $V_{мф} \approx 1$  мл). Після повного розшарування та відокремлення водної фази декантацією проводили спектрофотометричне визначення білку в концентраті за біуретовою реакцією. Отримані результати показали високу ефективність виділення білкових субстанцій з твердої поверхні ( $R \geq 96\%$ ) та достатню правильність розробленої методики ( $Sr \leq 0,05$ ,  $n = 4$ ,  $P = 0,95$ ). Слід відзначити, що використання суміші ДДСН-саліцилова кислота на етапі змивання білку з поверхні є недоцільним, оскільки може призводити до передчасної денатурації.

У роботі також досліджено вплив природи носія та типу тканини на ефективність вилучення овальбуміну фазами ДДСН. Встановлено, що найбільш ефективно білки вилучаються зі скляної поверхні, гірше з дерев'яної, а змивання з металічної поверхні проводити практично неможливо внаслідок здатності саліцилової кислоти до комплексоутворення з іонами металів. Останній факт заважає проведенню повного фазового розшарування розчину ДДСН та коректному визначенню вмісту білку у концентраті з біуретовим реактивом. Використання марлевої тканини забезпечує практично повне вилучення білку з поверхні ( $R > 99\%$ ). У меншій мірі для таких цілей підходить х/б тканина ( $R \approx 96\%$ ). Використання паперової салфетки є небажаним: розчин змиву стає каламутним; вплив такого фону усувається важко і, як наслідок, отримані результати є дещо завищеними.

**Висновки.** У роботі показано диференційовану зміну значень ізоелектричної точки овальбуміну в залежності від типу ПАР та природи модифікуючої добавки. Встановлено, що неіонні та аніонні ПАР здатні збільшувати значення ізоелектричної точки білку, а катіонні ПАР – навпаки зменшувати. Модифікуючі добавки саліцилової кислоти значення ізоелектричної точки білку зменшують. Добавки останньої нівелюють вплив аніонної ПАР, і значення ізоелектричної точки в системах ДДСН- $H_2Sal$  та ДДСН- $H_2Sal$ - $NaCl$  наближуються до значень  $pI$ , характерних для індивідуальних водних розчинів овальбуміну.

Встановлено здатність білків впливати на параметри фазоутворення у розчинах ДДСН. Показано, що в індивідуальних розчинах ДДСН у присутності овальбуміну збільшення об'єму утворюваної мицелярної фази і температури фазоутворення відбувається при значеннях  $pH$  близьких до ізоелектричної точки білку. Однак, у трьохкомпонентній системі ДДСН- $NaCl$ - $H_2Sal$  прояв специфічного впливу білку на параметри фазоутворення в області  $pI$  відсутній.

Показано практично повне вилучення овальбуміну фазами на основі ДДСН при  $pH \approx pI$ . Тому, значення ізоелектричної точки білків у присутності ПАР та різних модифікуючих добавок безпосередньо визначають умови проведення мицелярно-екстракційного концентрування біологічних субстратів. На основі отриманих у роботі даних розроблено умови вилучення овальбуміну в мицелярні фази ДДСН. Запропоновані умови випробувані при вилученні білків з твердих поверхонь різного типу.

1. Бек М., Надьял И. Исследование комплексобразования новейшими методами. М.: Мир, 1989. – 413 с. 2. Березов Т.Т., Коровкин Б.Ф. Биологическая химия. М.: Медицина, 1990. – 528 с. 3. Кнорре Д.Г., Мызина С.Д. Биологическая химия. М.: Высш. шк., 2000. – 479 с. 4. Куличенко С.А., Дорошук В.А., Старова В.С. Мицеллярные фазы на основе додецилсульфата натрия для целей концентрирования // Журн. приклад. хим. – 2008. – Т. 81, № 8. – С. 1263. 5. Куличенко С.А., Фесенко С.А. Кислотно-основные свойства сульфоталейновых индикаторов в водно-мицеллярных растворах додецилсульфата натрия // Укр. хим. журн. – 2002. – Т. 68, № 10. – С. 100–104. 6. Саввин С.Б., Чернова Р.К., Штыков С.Н. Поверхностно-активные вещества. М.: Наука, 1991. – 250 с. 7. Практикум по биохимии: учебное пособие / Под ред. С.Е. Северина, Г.А. Соловьевой. М.: Из-во МГУ, 1989. – 509 с. 8. Brewer G.J., Singh M. Kinetics and characterization of the proteins synthesized during infection by bacteriophage PM2 // J. gen. Virol. – 1982. – Vol. 60, № 1. – P. 135–146. 9. Carabias-Martínez R., Rodríguez-González E., Moreno-Cordero B., et al. Surfactant cloud point extraction and preconcentration of organic compounds prior to chromatography and capillary electrophoresis // J. Chromatography A. – 2000. – Vol. 902, № 1. – P. 251–265. 10. Garrido M., Di Nesio 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. 11. González de la Vara L.E., Alfaro B.L. Separation of membrane proteins according to their hydropathy by serial phase partitioning with Triton X-114 // Analytical Biochemistry. – 2009. – Vol. 387, № 2. – P. 280–286. 12. Goryacheva I.Y., Shtykov S.N., Loginov A.S., et al. Preconcentration and fluorimetric determination of polycyclic aromatic

hydrocarbons based on the acidinduced cloud-point extraction with sodium dodecylsulfate // *Anal. Bioanal. Chem.* – 2005. – Vol. 382. – P. 1413–1418. 13. 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. 14. Liu S., Tobias R., McClure S., et al. Removal of Endotoxin from Recombinant Protein Preparations // *Clin. Biochem.* – 1997. Vol. 30, №6. – P. 455–463. 15. Lopes A.S., Garcia J.S., Catharino R.R., Santos L.S., Eberlin M.N., Arruda M.A.Z. Cloud point extraction applied to casein proteins of cow milk and their identification by mass spectrometry // *Analytica Chimica Acta*. – 2007. Vol. 590. – P. 166–172. 16. Pinto C.G., Pavon J.L.P., Cordero B.M. Cloud point preconcentration and high-performance liquid chromatographic determination of polycyclic aromatic hydrocarbons with fluorescence detection // *Anal. Chem.* – 1994. – Vol. 66, №6. – P. 874–881. 17. Raghavan S.R., Edlund H., Kaler E.W. Cloud-point phenomena in wormlike micellar systems containing cationic surfactant and salt // *Langmuir*. – 2002. – Vol. 18, №4. – P. 1056–1064. 18. Saitoh T., Tani H., Kamidate T., Watanabe H. Phase separation in aqueous micellar solutions of nonionic surfactants for protein separation

// *Trends in Analytical Chemistry*. – 1995. – Vol. 14, №5. – P. 213–217. 19. Sicilia D., Rubio S., Perez-Bendito D., Maniasso N., Zagatto E.A.G. Anionic surfactants in acid media: a new cloud point extraction approach for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental samples // *Analytica Chimica Acta*. – 1999. – Vol. 392, №1. – P. 29–38. 20. Silva O.M.A., Arruda M.A.Z. An aqueous two-phase system as a strategy for serum albumin depletion // *Talanta*. – 2009. – Vol. 77, №3. – P. 985–990. 21. 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. 22. Werner G.J. A simple method for the approximate estimation of the isoelectric point of soluble proteins // *Journal of biological chemistry*. – 1943. – Vol. 148. – P. 185–186. 23. Yang T.H., Yet M.G. Separation of  $\gamma$ -globulins from porcine plasma by reversed micellar extraction // *Journal of Bioscience and Bioengineering*. – 2001. – Vol. 92, №3. – P. 214–220. 24. Коршунов В.М. Следы на месте происшествия. Обнаружение, фиксация, изъятие. – М.: Экзамен, 2001. – 288 с.

Надійшла до редколегії 12.09.08

УДК 546.65'56+538.245

С. Неділько, д-р хім. наук, Ю. Шафорост, асп., О. Зенькович, канд. хім. наук

## ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ СИНТЕЗУ ВТНП СПОЛУК СКЛАДУ LN123

*Проведено термогравіметричне дослідження шихти, що відповідає складу сполук  $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  ( $\text{Ln} = \text{Y, La, Sm, Gd}$ ). Показано, що нагріванні шихти для всіх досліджуваних складів спостерігається дві втрати маси: перша при температурі до  $390^\circ\text{C}$  – втрата конституційної води, друга в інтервалі  $510\text{--}650^\circ\text{C}$  – відповідає за виділення вуглекислого газу внаслідок взаємодії карбонату барія з оксидами рідкісноземельних металів та міді. Ендоефекти, що спостерігаються на кривих ДТА, пов'язані з частковим плавленням проміжних продуктів ( $825^\circ\text{C}$ ) і перитектичним плавленням синтезованої фази  $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7\pm\delta}$  ( $965\text{--}970^\circ\text{C}$ ). Зміна маси практично закінчується при  $930\text{--}940^\circ\text{C}$ .*

*Thermogravimetric investigations of mixture of  $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  ( $\text{Ln} = \text{Y, La, Sm, Gd}$ ) were conducted. It was shown that there are two weight losses for all samples: first at  $390^\circ\text{C}$  – loss of constitutional water, second at interval  $510\text{--}650^\circ\text{C}$  – corresponds to carbon dioxide releasing as a result of barium carbonate reaction with lanthanide and copper oxides. Endoeffects seen on DTA curves are connected with partial melting of intermediates ( $825^\circ\text{C}$ ) and with peritectic melting of synthesized phase  $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  ( $965\text{--}970^\circ\text{C}$ ). Weight changing almost stops at  $930\text{--}940^\circ\text{C}$ .*

**Вступ.** Синтез високотемпературних надпровідних оксидних матеріалів традиційно проводять методами, які ґрунтуються на керамічній технології, що являє собою спікання оксидів металів і їх солей, так і на застосуванні "мокрих" хімічних процесів, в яких в якості вихідних матеріалів використовують розчини солей металів, наприклад нітратів. Серед цих процесів криохімічна і плазмохімічна технології, а також різноманітні методи співосадження є достатньо продуктивними і забезпечують високу однорідність продуктів синтезу [1].

Початкова багатокомпонентність надпровідних оксидних ВТНП систем, що складаються із чотирьох і більше складових, в тому числі кисню, затрудняє досягнення стехіометричного складу і достатньої гомогенності вихідного продукту.

Вельми складною є і шарувата первоскитноподібна структура  $\text{Ln}123$  фаз. Так сполука  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  при кімнатній температурі являє собою орторомбічну фазу, яка при нагріванні, починаючи з  $350\text{--}400^\circ\text{C}$ , втрачає кисень і переходить в тетрагональну фазу, що не володіє надпровідними властивостями. Ці властивості можуть бути відновлені повільним охолодженням кераміки від температури  $900\text{--}930^\circ\text{C}$  до кімнатної температури в кисневому середовищі з ізотермічною витримкою при  $350\text{--}400^\circ\text{C}$  на протязі декількох годин.

Ще однією несприятливою властивістю сполуки  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  є його підвищена хімічна активність по відношенню до тих сполук, що містяться в атмосфері – карбон (IV) оксид і пари вологи, що також призводить до деградації надпровідних властивостей через фазовий розклад [3].

Визначенню термодинамічних властивостей багатокомпонентної системи зазвичай передують синтез основних фаз, їх ідентифікація по кристалохімічним параметрам загартованих зразків, термографічні, термогравімет-

ричні і інші динамічні дослідження, які дають можливість одержати загальні уявлення о розташуванні фазових полів на діаграмі стану і дозволяють вибрати необхідні умови для подальшого вивчення рівноважних властивостей системи. В системі  $\text{Y} - \text{Ba} - \text{Cu} - \text{O}$  такі попередні відомості в теперішній час одержані [2], хоча і опубліковано багато спірних робіт, що не витримали повторної перевірки. Основною причиною невдач є сильний вплив на склад і властивості кераміки навколишнього газового середовища, взаємодія її з парами води, вуглекислим газом, з матеріалом тиглів, підкладок. Часто невідтвореність результатів є наслідком неповноти перетворення початкових речовин при синтезі або неоднорідності зразків через невірний режим відпалу [5].

**Об'єкти та методи дослідження.** Одержання однофазного купрату складу  $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7\pm\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{Y, La, Sm, Ho}$ ) з високими і відтворюваними надпровідними властивостями потребує достатньо складних умов синтезу. Для того, щоб синтезувати ВТНП сполуки із даною структурою і властивостями необхідно встановити фактори, що визначають реакційну здатність твердого тіла. Для дослідження кінетики утворення фаз складу  $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7\pm\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{Y, La, Sm, Gd}$ ) використовували як термогравіметричний. Цей метод аналізу, тобто метод термічного аналізу, засновано на реєстрації зміни маси зразка в залежності від температури. Експериментально одержувана крива залежності зміни маси від температури (так звана термогравіметрична крива або термограма) дозволяє судити про термостабільність і склад зразка на початковому стані, про термостабільність і склад речовин, що утворюються на проміжних стадіях процесу і про склад залишку, якщо такий є. Цей метод є ефективним в тому випадку, коли зразок виділяє летючі речовини в результаті різних хімічних і фізичних процесів.

© Неділько С., Шафорост Ю., Зенькович О., 2010

Термогравіметричні дослідження шихти проводили на дериватографі MOM Q-1000 в інтервалі температур 20–970 °С при швидкості нагрівання 5 °С на хвилину, охолодження самочинне.

Рентгенографічні дослідження зразків Ln123 проведено на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-8 в автоматичному дискретному режимі з шагом сканування 0,1°,  $\text{FeK}\alpha$  випромінювання з Mn-фільтром. Дифрактограма оброблена програмою первинної обробки DIFWIN, яка виконала процедуру сглажування спектра, відділення фону і обчислення параметрів максимумів.

Як вихідні речовини використовувались оксиди РЗЕ –  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ , барій карбонат  $\text{BaCO}_3$  та купрум (II) оксид  $\text{CuO}$ . Вихідні речовини перевірялись перед використанням на вміст основного компоненту методами хімічного аналізу. Для аналізу оксидів рідкоземельних елементів застосовували метод трилонометричного титрування в уротропіновому буфері з індикатором ксиле-новим оранжевим. Вміст  $\text{Ba}^{2+}$  аналізували ваговим методом [4]. Визначення міді проводилося методом йодометричного титрування [4]. Для дослідження процесу утворення фаз складу  $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7\pm\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{Y}, \text{La}, \text{Sm}, \text{Gd}$ ) вихідні речовини змішували у стехіометричному співвідношенні, суміш ретельно перетирали в агатовій ступці. Підготовлені зразки піддавалися термогравіметричним дослідженням на дериватографі MOM Q-1000.

**Результати та обговорення.** Вивчення утворення фази  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7\pm\delta}$  (Y123) методом термічного аналізу на дериватографі MOM показало наявність на дериватограмі двох втрат маси. Перша втрата маси – викликана втратою групи OH, вона починається при температурі 270 °С і закінчується при 385 °С. Починаючи з 550 °С спостерігається друга втрата маси, що зв'язана з виділенням  $\text{CO}_2$  в результаті розкладу барій карбонату при його взаємодії з іншими компонентами суміші. На кривій ДТА спостерігаються два ендоефекта, що пов'язані з частковим плавленням проміжних продуктів (825 °С) і перитектичним плавленням синтезованої фази  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7\pm\delta}$  (970 °С). Ці ефекти спостерігаються при нагріванні всіх досліджуваних реакційних сумішей. Зміна маси практично закінчується при 930 °С, що може служити достатньо гарним орієнтиром для вибору температурного інтервалу при синтезі зразків складу  $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7\pm\delta}$  (фази Ln123).

У шихті для синтезу La123 втрата маси починається при 320 °С і закінчується вище 780 °С. Втрата маси в інтервалі 320 °С – 375 °С пов'язана з втратою гідроксильної групи, а втрата маси в інтервалі 515 °С – 650 °С зв'язана з виділенням  $\text{CO}_2$ . Ендоефекти при 825 °С і 970 °С мають ту же природу, що і для зразку  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7\pm\delta}$ .

На рисунку наведена термограма шихти, що відповідає фазі  $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7\pm\delta}$ . втрата конституційної води супроводжується зміною маси в інтервалі температур 280 °С – 390 °С. З підвищенням температури спостерігається поступова втрата маси продукту. Ендоефекти при 810 °С та 965 °С.

Термогравіметричне дослідження синтезу ВТНП шихти, що відповідає складу Gd123 показало, що незначна зміна маси відбувається вже при 140 °С, а більш видима в інтервалі 320 °С – 380 °С, що свідчить про більш вагому втрату  $\text{H}_2\text{O}$ . Наступна зміна маси продукту на дериватограмі вже спостерігається при температурі 510 °С і закінчується при 550 °С. Можна зробити висновок, що саме в цей проміжок часу, в результаті розкладу барій карбонату відбулося виділення карбонат (IV) оксиду. На кривій ДТА спостерігається знову ж

два ендоефекта, що пов'язано з частковим плавленням проміжних продуктів (825 °С) і перитектичним плавленням синтезованої фази  $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7\pm\delta}$  (965 °С). Зміна маси практично закінчується при 940 °С.

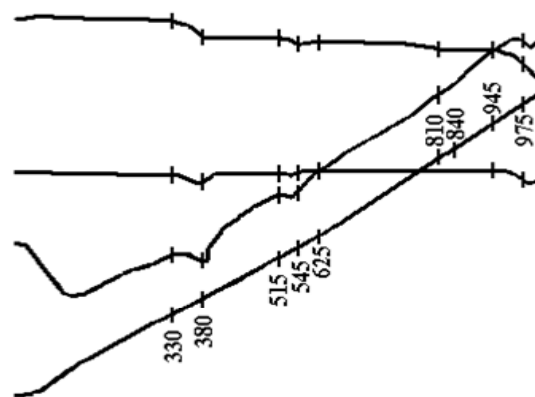


Рис. Термограма шихти, що відповідає складу фази  $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7\pm\delta}$

За допомогою рентгенофазового аналізу було встановлено, що при використанні твердофазного синтезу з карбонату барія та оксидів міді і рідкісноземельних елементів утворення фази  $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7\pm\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{Y}, \text{La}, \text{Sm}, \text{Ho}$ ) на повітрі починається при температурі 900 °С. Проте для одержання матеріалів з потрібними для практичного застосування властивостями необхідні як правило тривала обробка для усунення небажаних домішок карбонатів, зникнення яких залежить від типу рідкісноземельного елемента, тобто на фазовий склад кінцевого продукту впливають температура, склад атмосфери і час термічної обробки. Рентгенографічний аналіз показав, що всі  $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  ( $\text{Ln} = \text{Y}, \text{La}, \text{Sm}, \text{Ho}$ ) однофазні, мають орторомбічну структуру, пр.гр. Pmmm та відповідають Y-123 фазі. Дифракційні піки, що відповідають оксидам або іншим фазам відсутні.

**Висновки.** Проведено термогравіметричне дослідження шихти, що відповідає складу сполук  $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  ( $\text{Ln} = \text{Y}, \text{La}, \text{Sm}, \text{Gd}$ ). Показано, що нагріванні шихти для всіх досліджуваних складів спостерігається дві втрати маси: перша при температурі до 390 °С – втрата конституційної води, друга в інтервалі 510 °С – 650 °С – відповідає за виділення вуглекислого газу внаслідок взаємодії карбонату барія з оксидами рідкісноземельних металів та міді. Ендоефекти, що спостерігаються на кривих ДТА, пов'язані з частковим плавленням проміжних продуктів (825 °С) і перитектичним плавленням синтезованої фази  $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7\pm\delta}$  (965–970 °С). Зміна маси практично закінчується при 930–940 °С.

1. Грабой И.Э., Кауль А.Р., Метлин Ю.Г. Итоги науки и техники. – 1988. – Т. 6. – С. 3–142.
2. Воронин Г.Ф. Термодинамические свойства и устойчивость иттриевой сверхпроводящей керамики // Журн. Всесоюзного хим. общества им. Д.И. Менделеева. – 1989. – Т.34, №4. – С. 466–472.
3. Никулин А.Д., Филькин В.Я., Шиков А.К. Сверхпроводящие композитные материалы // Журн. Всесоюзного хим. общества им. Д.И. Менделеева. – 1989. – Т. 34, №4. – С. 519–527.
4. Шарло. Методы аналитической химии. – М.: Химия, 1965.
5. Rama Rao G. V., Sivaprasad P. V., Singh Raman R. K., Venkadesan S., Mannan S. L., Varadaraju U. V. Thermoanalytical investigation of the formation of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$  // Thermochimica Acta. – 1993. – Vol. 230, №15. – P. 207–223.

Надійшла до редколегії 15.03.08

УДК 547.562

А. Магеррамов, д-р хім. наук, М. Мирзоева, канд. хім. наук, В. Гасанов, канд. хім. наук,  
Н. Садыхова, канд. хім. наук, М. Аллахвердиев, д-р хім. наук, О. Хиля, канд. хім. наук, В. Іщенко, канд. хім. наук

## СИНТЕЗ ТА ВЛАСТИВОСТІ РІЗНИХ ПОХІДНИХ 1-ГЕПТИЛТІО-3-(О-ХЛОРФЕНОКСИ)-2-ПРОПАНОЛА

*При взаємодії 1-гептилтіо-3-хлор-2-пропанола із о-хлорфенолом у лужному середовищі синтезовано 1-гептилтіо-3-(о-хлорфенокси)-2-хлорпропанол, на основі якого одержані карбамати, тіокарбамати, ацил-, алкоксиметили і амінометильні похідні. Була досліджена можливість використання синтезованих речовин в якості антикорозійних і антимікробних присадок до масл.*

*By the interaction of 1-heptylthio-3-chlor-2-propanol with o-chlor-2-propanol with o-chlorphenoxy in alkaline medium has been synthesized 1-heptylthio-3-(o-chlorphenoxy)-2-chloropropanol on the base of which received their carbamates, thiocarbamates, acyl-, alcoxymethyl- and aminomethyl derivatives. Synthesized compounds were investigated as anticorrosive and antibacterial additives for lubricant oils.*

**Вступ.** Як відомо, у якості антиоксидантних і протикорозійних присадок широко застосовуються різні нітроген- та сульфурвмісні похідні фенолів. Спільна присутність цих елементів надає присадкам кращі антиоксидантні і протикорозійні властивості в порівнянні зі сполуками, що містять окремо тільки нітроген або сульфур [2]. У продовження досліджень в області синтезу різних класів нітроген- та сульфурвмісних речовин і вивчення їхніх функціональних властивостей [1, 3, 4, 6] нами були синтезовані й досліджені 1-гептилтіо-3-(о-хлорфенокси)-2-пропанол та його різні похідні.

### Об'єкти та методи дослідження.

ІЧ-спектри зареєстровані на спектрометрі Specord 75-IR у тонкому шарі для рідких і у вазеліновій олії для твердих сполук. Спектри  $^1\text{H}$  ЯМР – на приладі Bruker – 300 Мгц.

Аналіз методом ГРХ проведений на хроматографі "ЛХМ-8 МД" модель №5 [190 °C, колонка 1000x3 мм, нерухома фаза – Lukopren G-1000, 5% на носії Cromaton NAW-HMDS (0.25-0.315 мкм)].

Вплив речовин (II-IX) на протикорозійні властивості олії М-11 вивчали, застосовуючи 0,5-1,0% розчини речовин (II-IX) у олії М-11. Антиккорозійні властивості визначали на приладі "ДК-НАМИ" при температурі 140 °C впродовж 25 год (ДЕРЖСТАНДАРТ 20502-75).

Вплив сполук (X-XVI) на антимікробні властивості олії М-11 було досліджено з використанням їх розчинів у олії М-11 у концентрації 0,5-1,0%. Антимікробні властивості визначені в термовологокамері за ДЕСТ 9.023-74 і ДЕСТ 9.052-75, а також методом Лунки. Досліди проводилися при температурі 28-30 °C впродовж 2-3 діб. Як тест-організми були використані гриби (*Candida tropicalis*, *Aspergillus niger*) і бактеріальні (*Mycobacterium lacticola*, *Pseudomonas aeruginosa*) культури.

### Методики синтезу.

**1-Гептилтіо-3-(о-хлорфенокси)-2-пропанол (I).** До суміші 12,85 г о-хлорфенолу і 10 г 40%-ного водного розчину NaOH при 75-80 °C і енергійному перемішуванні по краплях додають 22,48 г 1-гептилтіо-3-хлор-2-пропанола (1). Потім суміш перемішують 4-5 год при тій же температурі. Суміш охолоджують, розбавляють бензолом, промивають спочатку 5%-ним водним розчином лугу, а потім водою до нейтральної реакції. Сушать над безводним сірчанокислим натрієм. Після відгону розчинника залишок переганяють у вакуумі. Одержують 22,5 г (71%) 1-гептилтіо-3-(о-хлорфенокси)-2-пропанола (I) з наступними фізико-хімічними характеристиками: Т. кип. 222-223 °C/1 мм рт. ст.,  $n_D^{20}$  = 1,5342,  $d_4^{20}$  = 1,1150,  $M_{rD}$  знайд. 88,37, обчисл. 88,92.

Знайдено, %: С 60,61; Н 7,81; Cl 11,09; S 10,04 для  $C_{16}H_{25}ClSO_2$ .

Обчислено, %: С 60,64; Н 7,94; Cl 11,18; S 10,11.

**1-Гептилтіометил-2-(о-хлорфенокси)-етил-N-фенілкарбамат (II).** До суміші 6,34 г сполуки (I), 25 мл безводного бензолу при 80-85 °C по краплях додають 2,38 г фенілізоціаната, розчиненого в 20 мл безводного бензолу. Суміш перемішують ще 6-8 год, охолоджують, відганяють 2/3 об'єму бензолу й додають 25 мл безводного гексану. При цьому випадають безбарвні кристали, які відфільтровують і перекристалізують із суміші гексан-бензол, (3:1).

Аналогічно синтезують і очищують сполуки (III-VII), вихід 62-66% (табл.1).

**1-Гептилтіометил-2-(о-хлорфенокси)етил-N-фенілтіокарбамат (VIII).** До суміші 6,34 г сполуки (I), 25 мл безводного бензолу і 2,02 г свіжеперегнаного триетиламіну при 80-85 °C по краплях додають 2,70 г фенілізотіоціанату, розчиненого в 25 мл безводного бензолу. Потім суміш перемішують ще 10-12 год, охолоджують, відганяють 2/3 об'єму бензолу, додають 25 мл безводного гексану і витримують 20-24 год. Кристали, що випали (VIII), відфільтровують, декілька раз промивають бензолом і перекристалізують з гексану.

Аналогічно синтезують і очищують сполуку IX, вихід 60% (табл.1).

**1-Гептилтіо-3-(о-хлорфенокси)-2-метоксиметоксипропан (X).** До суміші 6,34 г сполуки (I), 25 мл безводного бензолу і 3,63 г свіжеперегнаного диметиланіліну при температурі 15-20 °C впродовж 1 години додають 2,41 г свіжеперегнаного  $\alpha$ -хлорметилового естеру. Після додавання всієї кількості  $\alpha$ -хлорметилового естеру суміш перемішують 1 годину при тій же температурі, а потім ще 4-5 годин при 40-50 °C. Суміш охолоджують, промивають 5%-ним водним розчином соляної кислоти, а потім водою до нейтральної реакції. Сушать над безводним сірчанокислим натрієм. Після відгону розчинника масу, що залишилася, розганяють у вакуумі. У такий спосіб синтезовано 1-гептилтіо-3-(о-хлорфенокси)-2-метоксипропан (X).

Аналогічно синтезують речовини (XI-XII), вихід 60-65% (табл.1).

**1-Гептилтіо-2-ацетокси-3-(о-хлорфенокси)пропан (XIII).** До суміші 6,34 г речовини (I), 25 мл безводного бензолу і 3,63 г свіжеперегнаного диметиланіліну при температурі 15-20 °C впродовж 1 години додають 2,25 г хлористого ацетилену. Після додавання всієї кількості хлористого ацетилену суміш перемішують 1 годину при тій же температурі, потім 4-5 годин при 40-50 °C. Суміш охолоджують, промивають спочатку 5%-ним водним розчином соляної кислоти, а потім водою до нейтральної реакції. Сушать над безводним сірчанокислим натрієм. Після відгону розчинника масу, що залишилася, розганяють у вакуумі. Одержують 1-гептилтіо-2-ацетокси-3-(о-хлорфенокси)пропан (XIII), вихід 66% (табл.1).

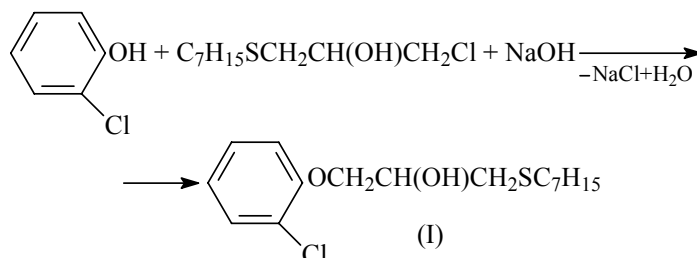
**1-Гептилтіо-2-(N,N-диетиламінометокси)-3-(о-хлорфенокси)пропан (XIV).** До суміші 6,34 г сполуки (I), 0,6 г параформу і 30 мл безводного бензолу по краплях, при кімнатній температурі (15-20 °С) і перемішуванні протягом 0,5 години додають 1,46 г диетиламіну. Перемішування продовжують ще 1 годину при тій же температурі, а потім 2 години при 40-50 °С. Після відгону бензолу з маси, що залишилася, розгоном у вакуумі виділяють

3-гептилтіо-2-(N,N-диетиламінометокси)-3-(о-хлорфенокси) пропан (XIV).

Аналогічно синтезовані речовини (XV-XVI), вихід 65-70% (табл.1).

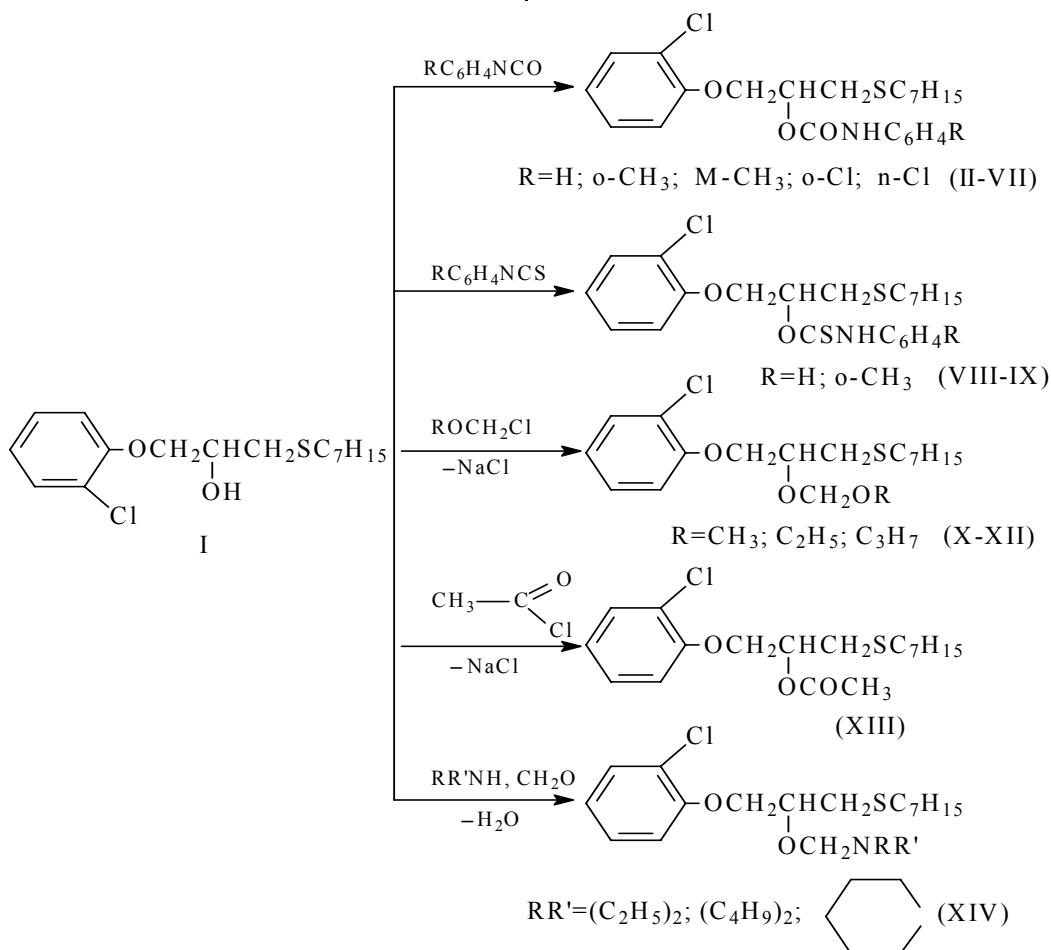
#### Результати та обговорення.

1-Гептилтіо-3-(о-хлорфенокси)-2-хлорпропанол (I) був синтезований з 71% виходом при взаємодії 1-гептилтіо-3-хлор-2-пропанолу із о-хлорфенолом у лужному середовищі.



1-Гептилтіо-3-(о-хлорфенокси)-2-пропанол (I) – прозора рідина, із характерним запахом і ступенем чистоти 99,5% (визначено методом ГЖХ). В ІЧ-спектрах спостерігаються характерні для гідроксильних груп широкі смуги поглинання в області 3430-3450  $\text{cm}^{-1}$ .

Дією на 1-гептилтіо-3-(о-хлорфенокси)-2-пропанол (I) ароматичними ізоціонатами, ізотіоціонатами,  $\alpha$ -хлорестерами, хлорангідрідами й вторинними амінами в присутності формальдегіду були синтезовані відповідні похідні за нижченаведеною схемою:

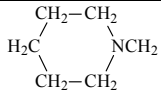


Карбамати (II-VII) – безбарвні кристали, добре розчинні в ацетоні й хлороформі. Тіокарбамати (VIII-IX) – жовтуваті кристали з характерним запахом, розчинні в різних органічних розчинниках (табл. 1). Алкоксимети-

льні-, ацильні- і алкіламінометильні похідні (X-XVI) – прозорі, розчинні в різних органічних розчинниках рідини з характерним запахом (табл.1)

Таблиця 1.

## Фізико-хімічні константи сполук II-XVI

| Фізико-хімічні константи 1-гептилтіометил-2-( <i>о</i> -хлорфенокси)етил- <i>N</i> -арилкарбаматів і тіокарбаматів (II-IX)                  |                                                                                     |                                           |                              |                              |                 |           |                                                                  |              |              |      |                                                    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------|------------------------------|------------------------------|-----------------|-----------|------------------------------------------------------------------|--------------|--------------|------|----------------------------------------------------|
| №                                                                                                                                           | R                                                                                   | X                                         | Вихід, %                     | T <sub>пл</sub> , °C         | Знайдено, %     |           | Формула                                                          | Обчислено, % |              |      |                                                    |
|                                                                                                                                             |                                                                                     |                                           |                              |                              | N               | S         |                                                                  | N            | S            |      |                                                    |
| II                                                                                                                                          | H                                                                                   | O                                         | 65                           | 69-70                        | 3,16            | 7,29      | C <sub>23</sub> H <sub>30</sub> CINSO <sub>3</sub>               | 3,21         | 7,35         |      |                                                    |
| III                                                                                                                                         | <i>о</i> -CH <sub>3</sub>                                                           | O                                         | 65                           | 70-71                        | 3,03            | 7,04      | C <sub>24</sub> H <sub>32</sub> CINSO <sub>3</sub>               | 3,11         | 7,12         |      |                                                    |
| IV                                                                                                                                          | <i>м</i> -CH <sub>3</sub>                                                           | O                                         | 66                           | 71-72                        | 3,04            | 7,07      | C <sub>24</sub> H <sub>32</sub> CINSO <sub>3</sub>               | 3,11         | 7,12         |      |                                                    |
| V                                                                                                                                           | <i>о</i> -Cl                                                                        | O                                         | 64                           | 78-79                        | 2,83            | 6,73      | C <sub>23</sub> H <sub>29</sub> Cl <sub>2</sub> NSO <sub>3</sub> | 2,97         | 6,81         |      |                                                    |
| VI                                                                                                                                          | <i>м</i> -Cl                                                                        | O                                         | 63                           | 77-78                        | 2,84            | 6,70      | C <sub>23</sub> H <sub>29</sub> Cl <sub>2</sub> NSO <sub>3</sub> | 2,97         | 6,81         |      |                                                    |
| VII                                                                                                                                         | <i>п</i> -Cl                                                                        | O                                         | 62                           | 80-81                        | 2,81            | 6,71      | C <sub>23</sub> H <sub>29</sub> Cl <sub>2</sub> NSO <sub>3</sub> | 2,97         | 6,81         |      |                                                    |
| VIII                                                                                                                                        | H                                                                                   | S                                         | 61                           | 130-131                      | 3,00            | 14,11     | C <sub>23</sub> H <sub>30</sub> CINS <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | 3,09         | 14,18        |      |                                                    |
| IX                                                                                                                                          | <i>о</i> -CH <sub>3</sub>                                                           | S                                         | 60                           | 135-136                      | 2,93            | 13,68     | C <sub>24</sub> H <sub>32</sub> CINS <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | 3,00         | 13,75        |      |                                                    |
| Фізико-хімічні константи алкоксиметокси-, ацилокси- і алкіламініметокси похідних 1-гептилтіо-3-( <i>о</i> -хлорфенокси)-2-пропанола (X-XVI) |                                                                                     |                                           |                              |                              |                 |           |                                                                  |              |              |      |                                                    |
| №                                                                                                                                           | R                                                                                   | T <sub>кип.</sub> , °C<br>(р, мм рт. ст.) | n <sub>D</sub> <sup>20</sup> | d <sub>4</sub> <sup>20</sup> | MR <sub>D</sub> |           | Знайдено, %                                                      |              | Обчислено, % |      | Формула                                            |
|                                                                                                                                             |                                                                                     |                                           |                              |                              | Знайдено        | Обчислено | N                                                                | S            | N            | S    |                                                    |
| X                                                                                                                                           | CH <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub>                                                    | 220-221 (1)                               | 1. 5286                      | 1,1102                       | 100,20          | 100,23    | -                                                                | 8,81         | -            | 8,88 | C <sub>18</sub> H <sub>29</sub> ClSO <sub>3</sub>  |
| XI                                                                                                                                          | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OCH <sub>2</sub>                                      | 224-225 (1)                               | 1. 5252                      | 1,1010                       | 104,40          | 104,87    | -                                                                | 8,49         | -            | 8,55 | C <sub>19</sub> H <sub>31</sub> ClSO <sub>3</sub>  |
| XII                                                                                                                                         | C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OCH <sub>2</sub>                                      | 230-231 (2)                               | 1. 5220                      | 1,0882                       | 109,02          | 109,51    | -                                                                | 8,18         | -            | 8,24 | C <sub>20</sub> H <sub>33</sub> ClSO <sub>3</sub>  |
| XIII                                                                                                                                        | CH <sub>3</sub> CO                                                                  | 192-193 (1)                               | 1. 5278                      | 1,0987                       | 100,56          | 100,84    | -                                                                | 8,84         | -            | 8,93 | C <sub>18</sub> H <sub>27</sub> ClSO <sub>3</sub>  |
| XIV                                                                                                                                         | (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub>                      | 221-222 (3)                               | 1. 5290                      | 1,0658                       | 116,33          | 116,18    | 3,40                                                             | 7,88         | 3,48         | 7,97 | C <sub>21</sub> H <sub>36</sub> CINSO <sub>2</sub> |
| XV                                                                                                                                          | (C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub>                      | 231-232 (3)                               | 1. 5262                      | 1,0439                       | 134,54          | 134,76    | 2,97                                                             | 6,88         | 3,05         | 6,99 | C <sub>25</sub> H <sub>44</sub> CINSO <sub>2</sub> |
| XVI                                                                                                                                         |  | 212-213 (3)                               | 1. 5370                      | 1,0924                       | 118,37          | 118,77    | 3,31                                                             | 7,65         | 3,38         | 7,74 | C <sub>22</sub> H <sub>36</sub> CINSO <sub>2</sub> |

Таблиця 2

## Результати випробувань антимікробних та протикорозійних властивостей синтезованих сполук

| Вплив синтезованих сполук на протикорозійні властивості олії M-11 |               |                               |                           | Результати випробувань антимікробних властивостей синтезованих сполук у олії M-11 |                 |                                             |                          |                                |                               |
|-------------------------------------------------------------------|---------------|-------------------------------|---------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------------|---------------------------------------------|--------------------------|--------------------------------|-------------------------------|
| №                                                                 | Шифр присадки | Вміст присадки у олії, % мас. | Корозія, г/м <sup>2</sup> | Шифр присадки                                                                     | Концентрація, % | Зона пригнічення росту мікроорганізмів у см |                          |                                |                               |
| 1.                                                                | Олія M-11     | —                             | 180-200                   |                                                                                   |                 | Гриби                                       |                          | Бактерії                       |                               |
| 2.                                                                | Те ж + II     | 0,5<br>1,0                    | 60,4<br>47,5              |                                                                                   |                 | <i>Candida tropicalis</i>                   | <i>Aspergillus niger</i> | <i>Mycobacterium lacticola</i> | <i>Pseudomonas aeruginosa</i> |
| 3.                                                                | Те ж + III    | 0,5<br>1,0                    | 59,9<br>47,2              |                                                                                   |                 |                                             |                          |                                |                               |
| 4.                                                                | Те ж + IV     | 0,5<br>1,0                    | 59,4<br>47,0              | X                                                                                 | 0,5<br>1,0      | 0,4<br>0,8                                  | 0,4<br>0,8               | 0,4<br>0,8                     | 0,4<br>0,7                    |
| 5.                                                                | Те ж + V      | 0,5<br>1,0                    | 64,6<br>51,3              |                                                                                   | 0,5<br>1,0      | 0,3<br>0,6                                  | 0,3<br>0,6               | 0,3<br>0,6                     | 0,3<br>0,6                    |
| 6.                                                                | Те ж + VI     | 0,5<br>1,0                    | 63,6<br>50,1              | XI                                                                                | 0,5<br>1,0      | 0,3<br>0,6                                  | 0,3<br>0,6               | 0,3<br>0,6                     | 0,3<br>0,6                    |
| 7.                                                                | Те ж + VII    | 0,5<br>1,0                    | 61,2<br>50,0              |                                                                                   | 0,5<br>1,0      | 0,3<br>0,6                                  | 0,2<br>0,5               | 0,2<br>0,5                     | 0,3<br>0,6                    |
| 8.                                                                | Те ж + VIII   | 0,5<br>1,0                    | 31,3<br>20,6              | XII                                                                               | 0,5<br>1,0      | 0,2<br>0,4                                  | 0,2<br>0,4               | 0,3<br>0,5                     | 0,3<br>0,5                    |
| 9.                                                                | Те ж + IX     | 0,5<br>1,0                    | 30,1<br>19,8              |                                                                                   | 0,5<br>1,0      | 0,5<br>1,0                                  | 0,5<br>1,0               | 0,5<br>1,0                     | 0,5<br>1,0                    |
| 10.                                                               | Те ж + IXП-21 | 0,5<br>1,0                    | 61,2<br>48,2              | XIII                                                                              | 0,5<br>1,0      | 0,5<br>1,0                                  | 0,5<br>1,0               | 0,5<br>1,0                     | 0,5<br>1,0                    |
|                                                                   |               |                               |                           |                                                                                   | 0,5<br>1,0      | 0,5<br>1,0                                  | 0,5<br>1,0               | 0,5<br>1,0                     | 0,5<br>1,0                    |
|                                                                   |               |                               |                           | XIV                                                                               | 0,5<br>1,0      | 0,5<br>1,0                                  | 0,5<br>1,0               | 0,5<br>1,0                     | 0,5<br>1,0                    |
|                                                                   |               |                               |                           |                                                                                   | 0,5<br>1,0      | 0,5<br>1,0                                  | 0,5<br>1,0               | 0,5<br>1,0                     | 0,5<br>1,0                    |
|                                                                   |               |                               |                           | XV                                                                                | 0,5<br>1,0      | 0,5<br>1,0                                  | 0,5<br>1,0               | 0,5<br>1,0                     | 0,5<br>1,0                    |
|                                                                   |               |                               |                           |                                                                                   | 0,5<br>1,0      | 0,5<br>1,0                                  | 0,5<br>1,0               | 0,5<br>1,0                     | 0,5<br>1,0                    |
|                                                                   |               |                               |                           | XVI                                                                               | 0,5<br>1,0      | 0,5<br>1,0                                  | 0,5<br>1,0               | 0,5<br>1,0                     | 0,5<br>1,0                    |
|                                                                   |               |                               |                           |                                                                                   | 0,5<br>1,0      | 0,5<br>1,0                                  | 0,5<br>1,0               | 0,5<br>1,0                     | 0,5<br>1,0                    |
|                                                                   |               |                               |                           | Олія M-11 без присадок*                                                           |                 | 0                                           | +                        | +                              | +                             |

\* (+) – численний ріст мікроорганізмів навколо Лунки й чашки Петрі.

ІЧ-спектрах сполук (II-IX) відсутні смуги поглинання в області 2250-2390, 1990-2140 і 3430-3450  $\text{cm}^{-1}$ , характерні для ізоціанатної, тіоізоціанатної і гідроксильної груп, але є смуги поглинання в області 1715-1725, 1480-1510 і 3300-3330  $\text{cm}^{-1}$ , що свідчать про наявність відповідно карбаматної, тіокарбаматної і NH-груп [5].

У ЯМР спектрі 1-гептилтіо-3-(о-хлорфенокси)-2-пропанолу (I) в сильнопольній області ( $\delta$  0,91 м.ч.) спостерігається триплет протонів кінцевої метильної групи. Сигнали трьох протонів ацетильної групи у вигляді синглету спостерігаються в області 2,25 м.ч. Мультиплет в області 2,30-3 м.ч. відноситься до сигналів протонів двох метиленових груп, зв'язаних з атомами сульфуру. Широкий синглет (4,17 м.ч.) відповідає резонансному поглинанню протона гідроксильної групи. В області 3,67 м.ч. спостерігається мультиплет метинових протонів. Існування в молекулі сполуку (I) вторинних гідроксильних груп було підтверджено даними  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопії продукту реакції ацилювання. В спектрі ЯМР  $^1\text{H}$  1-гептилтіо-2-ацетилокси-3-(о-хлорфенокси)пропану (XIII) присутній сигнал, що відповідає протону метинової групи і зміщений на 1,6 м.ч. у більш слабе поле у порівнянні з сигналом такого ж протону у вихідній сполуці (I). Наявні в літературі [7] дані про визначення характеру первинних і вторинних гідроксильних груп вказують на те, що після ацилювання сигнал протону, зв'язаного з атомом карбону, у випадку первинних спиртів, зміщується на 0,5 м.ч., а у випадку вторинних спиртів – на 1,00-1,15 м.ч. у слабе поле в порівнянні з вихідним спиртом. У нашому випадку спостерігається зміщення на 1,6 м.ч. Це свідчить про те, що в синтезованій сполуці (XIII) гідроксильна група знаходиться біля вторинного атома карбону. В слабкому полі (7,4-7,8 м.ч.) спостерігається мультиплет протонів ароматичного кільця.

Спектри ЯМР  $^1\text{H}$  інших синтезованих сполук також підтверджують їх будову. Одержані карбамати й тіокарбамати (II-IX) були випробувані як протикорозійні присадки до мастила М-11 і отримані дані були зіставлені з даними дії присадки "ІХП-21". Результати випробувань (табл. 2) показали, що синтезовані речовини II-IX мають гарні протикорозійні властивості. За своєю ефективністю як протикорозійні присадки синтезовані карбамати, особливо тіокарбамати, рівноцінні дії присадки ІХП-21.

Синтезовані алкоксиметильні, ацильні і алкіламінометильні похідні (X-XVI) були випробувані як антимікробні присадки до мастила М-11. Результати випробувань (табл.2) показали, що речовини (X-XVI) виявляють бактерицидні та фунгіцидні властивості й ефективно діють на пригнічення росту мікроорганізмів у олії М-11 у концентрації 0,5 і 1,0%.

**Висновки.** Результати біологічних випробувань синтезованих алкоксиметильних, ацильних і алкіламінометильних похідних (X-XVI) показали, що вони є перспективними сполуками з бактерицидними і фунгіцидними властивостями.

1. Аллахвердиев М.А., Бабаи Р.М., Фарзалиев В.М., Алиев Ш.Р., Рзаева И.А., Халилова А.З. Нефтехимия. – 2001. – Т.41, № 2. – С. 153.
2. Кулиев А. М. Химия и технология присадок к маслам и топливам, Л. Из-во Химия, 1985. – С. 46.
3. Рзаева И.А., Садыгова С.Э., Векилова Т.М., Фарзалиев В.М., Маггеррамов А.М., Аллахвердиев М.А. Нефтехимия. – 2005. – Т.45, № 6. – С. 470.
4. Садыгова С.Э., Маггеррамов М.А., Аллахвердиев М.А., Алиева Р.А., Чырагов Ф.М., Векилова Т.М. Журнал общей химии. – 2003. – Т.73, № 12. – С. 2043.
5. Сильверстейн Р., Басслер Г., Моррил Т. Спектрометрическая идентификация органических соединений, Из-во Мир, Москва, 1977. – 590 с.
6. Фарзалиев В.М., Аллахвердиев М. А., Шамхалова С.А., Рзаева И.А. Журнал прикладной химии, 2004, т.77, № 5, с. 787.
7. Mathias A. Anal.Chim.Acta. – 1964. – V. 31, №6. – P. 598.

Надійшла до редколегії 10.05.09.

**Наукове видання**



**ВІСНИК**  
**КИЇВСЬКОГО НАЦІОНАЛЬНОГО УНІВЕРСИТЕТУ ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА**

**ХІМІЯ**

**Випуск 48**

**Друкується за авторською редакцією**

**Оригінал-макет виготовлено Видавничо-поліграфічним центром "Київський університет"**

Автори опублікованих матеріалів несуть повну відповідальність за підбір, точність наведених фактів, цитат, економіко-статистичних даних, власних імен та інших відомостей. Редколегія залишає за собою право скорочувати та редагувати подані матеріали. Рукописи та дискети не повертаються.



Підписано до друку 06.09.10. Формат 60х84<sup>1/8</sup>. Вид. № 232. Гарнітура Arial. Папір офсетний.  
Друк офсетний. Наклад 300. Ум. друк. арк. 7. Обл.-вид. арк. 10. Зам. №. 210-5216.

Видавничо-поліграфічний центр "Київський університет"  
01601, Київ, б-р Т. Шевченка, 14, кімн. 43  
☎ (38044) 239 32 22; (38044) 239 31 72; факс (38044) 239 31 28  
E-mail: vpc@univ.kiev.ua