

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

Для викладачів, наукових співробітників, аспірантів і студентів.

Изложены данные об особенностях получения, строения и применения новых неорганических и органических материалов и закономерности сорбционных взаимодействий в аналитической химии.

Для преподавателей, научных сотрудников, аспирантов и студентов.

Data on the peculiarities of structure and application of new inorganic and organic 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.

ВІДПОВІДАЛЬНИЙ РЕДАКТОР**В.М. Кокозей, д-р хім. наук, проф.****РЕДАКЦІЙНА
КОЛЕГІЯ**

Р.П. Линник, канд. хім. наук (відп. секр.) М.С. Слободяник (м. Київ), д-р хім. наук, проф., чл.-кор. НАН України; В.М. Амірханов (м. Київ), д-р хім. наук, проф.; Р.Д. Лампека (м. Київ), д-р хім. наук, проф.; К.В. Домасевич (м. Київ), д-р хім. наук, ст. наук. співроб.; С.А. Неділько (м. Київ), д-р хім. наук, проф.; Ю.О. Тітов (м. Київ), д-р хім. наук, ст. наук. співроб.; В.І. Пехньо (м. Київ), д-р хім. наук, проф., чл.-кор. НАН України; М.М. Герасимчук (м. Спрінгфілд, США), д-р хім. наук, проф.; А. А. Мохір (м. Ерланген, Федеративна Республіка Німеччина), д-р хім. наук, проф.; Ю.М. Воловенко (м. Київ), д-р хім. наук, проф.; В.П. Хиля (м. Київ), д-р хім. наук, проф., чл.-кор. НАН України; З.В. Войтенко (м. Київ), д-р хім. наук, проф.; В.Г. Пивоваренко (м. Київ), д-р хім. наук, проф.; І.В. Комаров (м. Київ), д-р хім. наук, проф.; О.М. Шиванюк (м. Київ), д-р хім. наук, проф.; В.І. Кальченко (м. Київ), д-р хім. наук, проф., чл.-кор. НАН України; О.А. Запорожець (м. Київ), д-р хім. наук, проф.; В.М. Зайцев (м. Київ), д-р хім. наук, проф.; О.Ю. Назаренко (м. Буффало, США), д-р хім. наук, проф.; І.О. Фрицький (м. Київ), д-р хім. наук, проф.; О.В. Іщенко (м. Київ), д-р хім. наук, проф.; Л.П. Олексенко (м. Київ), д-р хім. наук, проф.; С.В. Михаловський (м. Брайтон, Велика Британія), канд. хім. наук, проф.; О.Ю. Колендо (м. Київ), д-р хім. наук, проф.; В.Г. Сиромятніков (м. Київ), д-р хім. наук, проф.; І.О. Савченко (м. Київ), д-р хім. наук, проф.; В.В. Шевченко (м. Київ), д-р хім. наук, проф., чл.-кор. НАН України

Адреса редколегії**01030, Київ, вул. Володимирська, 60, хімічний факультет
☎ (38044) 239 33 11****Затверджено****Вченою радою хімічного факультету
19 вересня 2013 (протокол № 1)****Зареєстровано****Державною реєстраційною службою України.
Свідоцтво про державну реєстрацію
КВ № 19960-9760Р від 17.05.2013****Засновник
та видавець****Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
Видавничо-поліграфічний центр "Київський університет".
Свідоцтво внесено до Державного реєстру
ДК № 1103 від 31.10.02****Адреса видавця****01601, Київ-601, 6-р Т.Шевченка, 14, кімн. 43;
☎ (38044) 239 31 72, 239 32 22; факс 239 31 28**

Войтенко Т. Заміщення Ba^{2+}/Ln^{3+} в системі $GdBa_2Cu_3O_{7\pm z}$ ($Ln-La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd$) $0 \leq x \leq 0,6$	5
Куліченко В., Неділько С., Дзязько О., Фесич І., Чорновол В., Вітовецька Т. Одержання нікелатів лантану за методом сумісного осадження компонентів	7
Олишевець І., Каряка Н., Труш В., Слива Т., Амірханов В. Синтез та дослідження аніонних комплексів лантанодів з N-(біс(аліламіно)фосфорил)-4-метилбензенсульфонамідом.....	11
Кращо Т., Труш В., Знов'як К., Слива Т. Комплекси лантанодів(III) на основі фосфорильованих сульфамідів: синтез та спектральні дослідження.....	13
Казаков-Кравченко О., Хоменко Д., Дорошук Р. Синтез та дослідження біядерних комплексів купруму(II) на основі похідних 3-(2-піридил)-1,2,4-триазолу	16
Гавриленко О., Хоменко Д., Дорошук Р. Синтез та дослідження координаційних сполук ураніл-іону н а основі похідних 3-(2-гідроксифеніл)-1,2,4-триазолу	18
Захарченко Б., Хоменко Д., Дорошук Р. Синтез та дослідження координаційних сполук паладію(II) на основі 3-(2-піридил)-1,2,4-триазолілвмісних лігандів.....	21
Трохимчук А., Гудима Н., Горда Р. Силікагелі, хімічно модифіковані тіосечовинними та амінотіофенольними групами, для вилучення та визначення мікрокількостей ртуті	24
Циганович О., Сірик О., Трохимчук А. Різнолігандні комплекси деяких перехідних металів на поверхні силікагелів, модифікованих нітрогеновмісними лігандами.....	27
Трохименко О., Бойченко Д., Сухан В. Поеднання лужної високотемпературної пробопідготовки зразків з органічною матрицею і наступного кінетичного каталітичного визначення загального йоду.....	30
Кеда Т. Визначення етилендіамінтетраацетату візуальним тест-методом.....	33
Ракс В., Моторикін Є., Левчик В., Зайцев В. Визначення ментолу у льодяниках "Травісил"	35
Воловенко О., Запорожець О. Взаємодія паладію(II) з іммобілізованою на силікагелі четвертинною амонійною сіллю	38
Трохименко А., Запорожець О. Йодометричне твердофазно-спектрофотометричне визначення тіоціанату з використанням пінополіуретану, як сорбенту.....	40
Левчик В., Зуй М. Капілярна рідинна мікроекстракція для концентрування бензофенону	43
Клипа К., Задерко О., Діюк В., Іщенко О. Кінетика газофазного бромовання активованого вугілля.....	45
Іщенко О., Гайдай С., Захарова Т., Бєда О., Карташова Т. Кінетичні закономірності окиснення CO на нанесеній на вуглецеві нанотрубки оксидній Cu-Co-Fe системі	48
Яцимирський А. Розрахунок pK_a фенолів та тіолів як моделі для оцінки кислотності каталізаторів на активованому вугіллі	51
Мілохов Д., Хиля О., Воловенко Ю. Синтез 2,6-діаміно-5-гетарилпіримідинів як потенційних антифолатів.....	53
Шабликін О., Чумаченко С., Іщенко В., Хиля В. Синтез 3-арилізокумаринів із сульфамідними групами.....	56
Крикун С., Єгорова Т., Левков І., Войтенко З. Синтез похідних 4-аміно-бензо[<i>f</i>]ізоіндолу реакцією 1-аміно-2-арилізоіндолів з малеїнімідами.....	58
Веселовська М., Шилін С., Хиля В. Модифікація амінокислотних похідних кумаринів 10-гідроксидекагідроізохіноліном	62
Шабликін О., Іщенко В., Чумаченко С., Хиля В. Внутрішньомолекулярна циклізація 3-(2-карбоксифеніл)- та 3-(2-карбоксибензил)ізокумарину	64
Єгорова Т., Войтенко З., Ільченко А. Електронна структура та спектри поглинання ціанінових барвників ряду тетразолоізоіндолу.....	66

СОДЕРЖАНИЕ

Войтенко Т. Замещение Ba^{2+}/Ln^{3+} в системе $GdBa_2Cu_3O_{7\pm z}$ ($Ln-La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd$) $0 \leq x \leq 0,6$	5
Куличенко В., Недилько С., Дзязько А., Фесич И., Чорновол В., Витовецкая Т. Получение никелатов лантана методом совместного осаждения компонентов	7
Олишевец И., Каряка Н., Труш В., Слива Т., Амирханов В. Синтез и исследования анионных комплексов лантаноидов с N-(бис(алиламино)фосфорил)-4-метилбензолсульфонамидом	11
Крачко Т., Труш В., Зновьяк Е., Слива Т. Комплексы лантаноидов(III) на основе фосфорилированных сульфамидов: синтез и спектральные исследования	13
Казаков-Кравченко А., Хоменко Д., Дорошук Р. Синтез и исследование биядерных комплексов меди (II) на основе производных 3-(2-пиридил)-1,2,4-триазола	16
Гавриленко О., Хоменко Д., Дорошук Р. Синтез и исследование координационных соединений уранил-иона на основе производных 3-(2-гидроксифенил)-1,2,4-триазола	18
Захарченко Б., Хоменко Д., Дорошук Р. Синтез и исследование координационных соединений палладия (II) на основе 3-(2-пиридил)-1,2,4-триазол содержащих лигандов	21
Трофимчук А., Гудыма Н., Горда Р. Силикагели, химически модифицированные тиомочевинными и аминотиофенольными группами для извлечения и определения микроколичеств ртути	24
Цыганович Е., Сырык Е., Трофимчук А. Разнолигандные комплексы некоторых переходных металлов на поверхности силикагелей, модифицированных азотсодержащими лигандами	27
Трохименко О., Бойченко Д., Сухан В. Сочетание щелочной высокотемпературной пробоподготовки образцов с органической матрицей и последующего кинетического каталитического определения общего йода	30
Кеда Т. Определение этилендиаминтетраацетата визуальным тест-методом	33
Ракс В., Моторыкин Е., Левчик В., Зайцев В. Определение ментола в леденцах "Трависил"	35
Воловенко О., Запорожец О. Взаимодействие палладия(II) с иммобилизированной на силикагеле четвертичной аммониевой солью	38
Трохименко А., Запорожец О. Иодометрическое твердофазно-спектрофотометрическое определение тиоцианата с использованием пенополиуретана в качестве сорбента	40
Левчик В., Зуй М. Капиллярная жидкостная микроэкстракция для концентрирования бензофенона	43
Клыпа К., Задерко А., Дюк В., Ищенко Е., Кинетика газофазного бромирования активированного угля	45
Ищенко Е., Гайдай С., Захарова Т., Беда О., Карташова Т. Кинетические закономерности окисления CO на нанесенной на углеродные нанотрубки оксидной Cu-Co-Fe системе	48
Яцимирский А. Расчет pK_a фенолов и тиолов как модели для оценки кислотности катализаторов на активированного угля	51
Милохов Д., Хиля О., Воловенко Ю. Синтез 2,6-диамино-5-гетарилпиримидинов в качестве потенциальных антифолатов	53
Шаблыкина О., Чумаченко С., Ищенко В., Хиля В. Синтез 3-арилизокумаринов с сульфамидными группами	56
Крикун С., Егорова Т., Левков И., Войтенко З. Синтез производных 4-амино-бензо[f]изоиндола реакцией 1-амино-2-арилизоиндолов с малеинимидами	58
Веселовская М., Шилин С., Хиля В. Модификация аминокислотных производных кумаринов 10-гидроксидекагидроизохинолином	62
Шаблыкина О., Ищенко В., Чумаченко С., Хиля В. Внутримолекулярная циклизация 3-(2-карбоксифенил)- и 3-(2-карбоксивинил)изокумарина	64
Егорова Т., Войтенко З., Ильченко А. Электронная структура и спектры поглощения цианиновых красителей ряда тетразолаизоиндола	66

CONTENTS

Voitenko T. Substitutions Ba^{2+}/Ln^{3+} in $GdLn_xBa_{2-x}Cu_3O_{7\pm z}$ (Ln-La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd) $0 \leq x \leq 0,6$ systems.....	5
Kulichenko V., Nedilko S., Dzyazko A., Fesych I., Chornovol V., Vitovetskaya T. The preparation of lanthanum nickelates by the component coprecipitation method.....	7
Olyshevets I., Kariaka N., Trush V., Sliva T., Amirkhanov V. Synthesis and Investigations of anionic Lanthanide complexes with N- N-(diallilaminophosphoryl)-4-methylbenzenesulfonamide	11
Krachko T., Trush V., Znovjyak K., Sliva T. Complexes of lanthanides(III) based on phosphorylated sulfamides: synthesis and spectral investigations	13
Kazakov-Kravchenko O., Khomenko D., Doroschuk R. Synthesis and investigation binuclear copper (II) based on derivatives 3-(2-pyridyl)-1,2,4-triazole	16
Gavrylenko O., Khomenko D., Doroschuk R. Synthesis and study of uranile coordination compounds with derivatives of 3-(2-hydroxyphenyl)-1,2,4-triazole	18
Zakharchenko B., Khomenko D., Doroschuk R. Synthesis and study of coordination compounds palladium (II) with derivatives 3-(2-pyridyl)-1,2,4-triazole	21
Trokhymchuk A., Gudyma N., Gorda R. Silica gels chemicaly modefied by tiourea and aminotiourea grups to recovery and mesuring a trace amounts of mercury.....	24
Tsyganovich O., Siryk O., Trokhimchuk A. Different-ligand complexes of some transition metals on the surface of silica gels, modified nitrogen-containing ligands	27
Trohimenko O., Boichenko D., Sukhan V. Combination of high-alkaline sample preparation of samples with organic matrix, followed by catalytic kinetic determination of total iodine in the form of iodide by ferum(III)-nitrito-thiocyanate reaction	30
Keda T. Visual test determination of ethylenediaminetetraacetate.....	33
Raks V., Motorykin E., Levchyk V., Zaitsev V. Determination of menthol in candy "Travisil".....	35
Volovenko O., Zaporozhets O. The interaction of palladium(II) with quaternary ammonium salt immobilised onto silica gel surface.....	38
Trohimenko A., Zaporozhets O. Iodimetric solid-spectrophotometric determination of thiocyanate using polyurethane foam as a sorbent.....	40
Levchyk V., Zui M. Hollow fiber liquid microextraction for preconcentration of benzophenone	43
Klypa K., Zaderko A., Diyuk V., Ischenko E. Kinetics of the gas-phase bromination of activated carbon.....	45
Ischenko E., Gayday S., Zakharova T., Byeda O., Kartashova T. Kinetics of CO oxidation on Cu-Co-Fe oxide catalysts supported on carbon nanotubes	48
Yatsymyrskyy A. Calculation of pK_a of phenols and thiols as a model to evaluate the acidity of catalysts on activated charcoal	51
Milokhov D., Khilya O., Volovenko Yu. Synthesis of 2,6-diamino-5-hetarylpyrimidines as potential antifolates	53
Shablykina O., Chumachenko S., Ishchenko V., Khilya V. Synthesis of 3-arylisocoumarines with sulfamide groups.....	56
Krykun S., Yegorova T., Levkov I., Voitenko Z. Synthesis of 4-amino-benzo[f]isindole derivatives by reaction 1-amino-2-arylisindoles with maleimides	58
Veselovska M., Shylin S., Khilya V. Modification of the amino acid derivatives of coumarins by 10-hydroxydecahydroisoquinoline	62
Shablykina O., Ishchenko V., Chumachenko S., Khilya V. Intramolecular cyclization of 3-(2-carboxyphenyl)- and 3-(2-carboxybenzyl) isocoumarine.....	64
Yegorova T., Voitenko Z., Ilichenko A. Electronic structure and absorption spectra of cyanine dyes derived from tetrazoloisindoles.....	66

ЗАМІЩЕННЯ Ba^{2+}/Ln^{3+} В СИСТЕМІ $GdLn_xBa_{2-x}Cu_3O_{7\pm z}$ (Ln-La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd) $0 \leq x \leq 0,6$

Синтезовано серію зразків ВТНП кераміки складу $GdLn_xBa_{2-x}Cu_3O_{7\pm z}$ (Ln-La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd $0 \leq x \leq 0,6$). Досліджено залежність параметрів, виду симетрії кристалічної ґратки систем та кисневої стехіометрії від ступеня заміщення x . Встановлено, що для твердих розчинів $GdLn_xBa_{2-x}Cu_3O_{7\pm z}$ (Ln-La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd) лише сполуки зі ступенем заміщення $x=0$ та $x=0,05$ в інтервалі температур 77–300 К проявляють надпровідні властивості.

Ключові слова: високотемпературна надпровідність, рідкісноземельні елементи, золь-гель синтез

Вступ. ВТНП сполуки складу $YBa_2Cu_3O_{7\pm z}$ ($Y123$) з критичною температурою $T_c \approx 92$ К у вигляді плівок вже знайшли своє практичне застосування при виготовленні сквідів, балотометрів, різноманітних НВЧ-приладів [2]. На основі 123 створена надпровідна піна, яка може стати основою для практично ідеальних обмежувачів небезпечних струмів у електроенергетиці [7]. Деякі тверді розчини типу $Ln_{1-x}Ba_{2-x}Cu_3O_{7\pm z}$, що є структурними аналогами $Y123$, можуть мати більші значення критичного струму, ніж $YBa_2Cu_3O_{7\pm z}$. Встановлено, що таке заміщення можливе для Ln, Nd, Sm, Eu, Pr та Gd. Проте детально вивчена лише системи $Sm_{1-x}Ba_{2-x}Cu_3O_{7\pm z}$ і $Nd_{1-x}Ba_{2-x}Cu_3O_{7\pm z}$ [3–5, 8–9]. В роботі [6] вивчено заміщення Ba^{2+} на Gd^{3+} , і показано, що область гомогенності складає $0 \leq x \leq 0,25$.

Об'єкт та мета дослідження. Метою даної роботи є синтез та вивчення структурних та електрофізичних властивостей систем $GdLn_xBa_{2-x}Cu_3O_{7\pm z}$ (Ln-La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd) $0 \leq x \leq 0,6$.

Серії зразків було синтезовано золь-гель методом [3]. Як вихідні речовини використовували оксиди РЗЕ, карбонат барію, які розчиняли в оцтовій кислоті та ацетат міді (II). Вихідні речовини змішували у необхідному співвідношенні та додавали цитрат амонію. Отриману суміш випарювали до утворення гелю, який розкладали при поступовому нагріванні до 800°C. Одержану кераміку перетирали і прожарювали на повітрі при 820–840°C протягом 72 годин, потім знову перетирали і пресували в таблетки діаметром 10 мм і товщиною 1–2 мм. Таблетки спікали протягом 4 годин при 900°C. В подальшому їх піддавали термічній обробці в атмосфері чистого кисню протягом 24 годин при температурі 450°C з наступним повільним охолодженням у потоці кисню.

Вміст кисню визначали методом йодометричного титрування [1].

Фазовий склад і параметри кристалічних ґраток визначали рентгенографічним методом на порошках (ДРОН-ЗМ; $Cu_{K\alpha}$ випромінювання з Ni-фільтром). При розрахунку параметрів завжди використовували один набір рефлексів (7 для тетрагональної і 11 для орторомбічної).

Мікроструктуру одержаних сполук вивчали за допомогою скануючого електронного мікроскопа Hitachi S - 2400.

Резистивні вимірювання проводили в інтервалі температур 300–78 К стандартним чотирьохконтактним зондовим методом з використанням індій-галієвої евтектики.

Результати та їхнє обговорення. Результати досліджень показали, що межі гомогенності для системи Ln-La складає $0 \leq x \leq 0,5$, для Ln-Pr - $0 \leq x \leq 0,45$, для Ln-Nd - $0 \leq x \leq 0,45$, для Ln-Sm - $0 \leq x \leq 0,4$, для Ln-Eu - $0 \leq x \leq 0,35$, для Ln-Gd - $0 \leq x \leq 0,3$. Таким чином для твердих розчинів в системі $GdLn_xBa_{2-x}Cu_3O_{7\pm z}$ (Ln-La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd) область гомогенності збільшується від Gd^{3+} до La^{3+} , що пояснюється збільшенням іонних радіусів катіонів рідкісноземельних елементів (РЗЕ) в цьому ж напрямку.

Рентгенографічні дослідження показали, що в системі $GdLn_xBa_{2-x}Cu_3O_{7\pm z}$ (Ln-La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd) зі

збільшенням ступеня заміщення x параметри a і c зменшуються (табл.). Як наслідок, відбувається і зменшення об'єму елементарної комірки V . Це пов'язано з меншими значеннями іонних радіусів La^{3+} ($r=0,116$ нм), Pr^{3+} ($r=0,1126$ нм), Nd^{3+} ($r=0,1109$ нм), Sm^{3+} ($r=0,1079$ нм), Eu^{3+} ($r=0,1066$ нм), Gd^{3+} ($r=0,1053$ нм) порівняно з іонним радіусом Ba^{2+} ($r=0,142$ нм).

З наведених даних видно, що у всіх системах $GdLn_xBa_{2-x}Cu_3O_{7\pm z}$ (Ln-La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd) збільшення ступеня заміщення x призводить до зменшення орторомбічної деформації кристалічної ґратки і стабілізації тетрагональної фази. Перехід від орторомбічної до тетрагональної структури зі збільшенням ступеня заміщення x пов'язаний з тим, що при гетеро валентному заміщенні x атомів барію на x атомів РЗЕ збільшується заряд в площині Ba^{2+} . Надлишковий кисень займає вакансії в позиції O(2) на осі a в площині Cu(1). Таким чином, при збільшенні ступеня заміщення x відбувається перерозподіл вакансій між O(1) і O(2), зняття орторомбічного викривлення ґратки і стабілізація тетрагональної фази при $x \geq 0,05$.

Для підтвердження даних рентгенофазового аналізу було визначено загальний вміст кисню (y) та вміст мобільного кисню (z) у зразках $GdLn_xBa_{2-x}Cu_3O_{7\pm z}$ (Ln-La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd). Як показано в табл. зростання загального вмісту кисню зі збільшенням ступеня заміщення x відбувається немономонно. Визначення мобільного кисню показало, що спочатку додатковий кисень, наявність якого обумовлено заміщенням Ba^{2+} на катіон РЗЕ, практично еквівалентно заміщує мобільний кисень в позиції O(1) в площині Cu(1) при збільшенні ступеня заміщення в інтервалі $0 \leq x \leq 0,05$. При подальшому зростанні x до $x \geq 0,3$ для Ln-La, Pr, Sm, Eu, Gd, і $x \geq 0,4$ для Ln-Nd відбувається зміна структури кристалічної ґратки, що є наслідком заповнення вакансій в позиції O(2) на осі a в площині Cu(1) і перерозподілу кисневих вакансій між позиціями O(1) і O(2). При наступному збільшенні ступеня заміщення x вміст мобільного кисню зменшується, що є наслідком подальшого його витіснення вже з позиції O(2) додатковим киснем, що входить в ґратку при заміщенні барію на катіон РЗЕ.

Морфологію та розміри часточок, що можуть складатися з одного або кількох кристалітів було досліджено методом скануючої електронної мікроскопії. На рисунку показані частинки різної форми з середнім розміром зерен близько 0,4 мкм. Зі збільшення ступеня заміщення x одночасно з більш крупними зернами фази $Gd123$ з'являється велика кількість дрібних зерен, які можна ідентифікувати як домішкові фази.

Резистивні дослідження зразків сполук в системах $GdLn_xBa_{2-x}Cu_3O_{7\pm z}$ (Ln-La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd) в інтервалі температур 77–300 К показали, що надпровідний перехід при температурі вище 77 К спостерігається лише для $GdBa_2Cu_3O_{7\pm z}$, температура переходу у надпровідний стан $T_c=94$ К, і для $GdLn_{0,05}Ba_{1,95}Cu_3O_{7\pm z}$ (Ln-La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd) з $T_c < 90$ К. Зразки зі ступенем заміщення понад 0.05 при температурах вище 77 К у надпровідний

стан не переходять. Зменшення провідності в твердих розчинах можна пояснити зменшенням концентрації носіїв заряду. В надпровідних сполуках типу $\text{Ln}_{123}\text{O}_{7\pm z}$ носіями електричного струму є дірки, а при гетеровалентному

заміщенні двохвалентного барію на тривалентний катіон рідкісноземельного елемента, останні постачають у кристалічну ґратку додаткові електрони, внаслідок чого зменшується концентрація носіїв заряду – дірок.

Таблиця

Параметри елементарної комірки кристалічної ґратки для сполук в системі $\text{GdLn}_x\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7\pm z}$ (Ln-La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd)

Склад	$a \pm 0,0001$, нм	$b \pm 0,0001$, нм	$c \pm 0,0003$, нм	$T_c^{\text{он}}$, К	y	z
$\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$	0,3875	0,3885	1,174	94	6,87	0,37
$\text{GdLa}_{0,05}\text{Ba}_{1,95}\text{Cu}_3\text{O}_y$	0,3874	0,3883	1,174	88	6,86	0,34
$\text{GdLa}_{0,1}\text{Ba}_{1,9}\text{Cu}_3\text{O}_y$	0,3873		1,173	–	6,89	0,34
$\text{GdLa}_{0,2}\text{Ba}_{1,8}\text{Cu}_3\text{O}_y$	0,3870		1,172	–	6,99	0,39
$\text{GdLa}_{0,3}\text{Ba}_{1,7}\text{Cu}_3\text{O}_y$	0,3869		1,170	–	7,07	0,42
$\text{GdLa}_{0,4}\text{Ba}_{1,6}\text{Cu}_3\text{O}_y$	0,3869		1,168	–	7,09	0,39
$\text{GdLa}_{0,5}\text{Ba}_{1,5}\text{Cu}_3\text{O}_y$	0,3864		1,166	–	7,12	0,37
$\text{GdPr}_{0,05}\text{Ba}_{1,95}\text{Cu}_3\text{O}_y$	0,3873	0,3881	1,173	82	6,85	0,33
$\text{GdPr}_{0,1}\text{Ba}_{1,9}\text{Cu}_3\text{O}_y$	0,3872		1,173	–	6,89	0,34
$\text{GdPr}_{0,2}\text{Ba}_{1,8}\text{Cu}_3\text{O}_y$	0,3870		1,170	–	6,98	0,38
$\text{GdPr}_{0,3}\text{Ba}_{1,7}\text{Cu}_3\text{O}_y$	0,3868		1,169	–	7,07	0,42
$\text{GdPr}_{0,4}\text{Ba}_{1,6}\text{Cu}_3\text{O}_y$	0,3864		1,167	–	7,08	0,37
$\text{GdPr}_{0,45}\text{Ba}_{1,55}\text{Cu}_3\text{O}_y$	0,3862		1,165	–	7,1	0,36
$\text{GdNd}_{0,05}\text{Ba}_{1,95}\text{Cu}_3\text{O}_y$	0,3873	0,3881	1,170	86	6,84	0,32
$\text{GdNd}_{0,1}\text{Ba}_{1,9}\text{Cu}_3\text{O}_y$	0,3871		1,168	–	6,87	0,32
$\text{GdNd}_{0,2}\text{Ba}_{1,8}\text{Cu}_3\text{O}_y$	0,3868		1,166	–	6,97	0,37
$\text{GdNd}_{0,3}\text{Ba}_{1,7}\text{Cu}_3\text{O}_y$	0,3868		1,165	–	6,99	0,34
$\text{GdNd}_{0,4}\text{Ba}_{1,6}\text{Cu}_3\text{O}_y$	0,3865		1,161	–	7,06	0,37
$\text{GdNd}_{0,45}\text{Ba}_{1,55}\text{Cu}_3\text{O}_y$	0,3864		1,160	–	7,09	0,31
$\text{GdSm}_{0,05}\text{Ba}_{1,95}\text{Cu}_3\text{O}_y$	0,3871	0,3875	1,169	84	6,82	0,3
$\text{GdSm}_{0,1}\text{Ba}_{1,9}\text{Cu}_3\text{O}_y$	0,3870		1,167	–	6,87	0,32
$\text{GdSm}_{0,2}\text{Ba}_{1,8}\text{Cu}_3\text{O}_y$	0,3868		1,167	–	6,96	0,36
$\text{GdSm}_{0,3}\text{Ba}_{1,7}\text{Cu}_3\text{O}_y$	0,3864		1,165	–	7,01	0,36
$\text{GdSm}_{0,4}\text{Ba}_{1,6}\text{Cu}_3\text{O}_y$	0,3859		1,161	–	7,05	0,35
$\text{GdEu}_{0,05}\text{Ba}_{1,95}\text{Cu}_3\text{O}_y$	0,3865	0,3871	1,166	84	6,81	0,29
$\text{GdEu}_{0,1}\text{Ba}_{1,9}\text{Cu}_3\text{O}_y$	0,3865		1,166	–	6,86	0,31
$\text{GdEu}_{0,2}\text{Ba}_{1,8}\text{Cu}_3\text{O}_y$	0,3863		1,163	–	6,95	0,35
$\text{GdEu}_{0,3}\text{Ba}_{1,7}\text{Cu}_3\text{O}_y$	0,3861		1,163	–	7,04	0,39
$\text{GdEu}_{0,35}\text{Ba}_{1,65}\text{Cu}_3\text{O}_y$	0,3860		1,162	–	7,04	0,34
$\text{Gd}_{1,05}\text{Ba}_{1,95}\text{Cu}_3\text{O}_y$	0,3865	0,3871	1,164	83	6,81	0,29
$\text{Gd}_{1,1}\text{Ba}_{1,9}\text{Cu}_3\text{O}_y$	0,3863		1,162	–	6,85	0,3
$\text{Gd}_{1,2}\text{Ba}_{1,8}\text{Cu}_3\text{O}_y$	0,3862		1,160	–	6,95	0,35
$\text{Gd}_{1,3}\text{Ba}_{1,7}\text{Cu}_3\text{O}_y$	0,3860		1,158	–	7,03	0,38

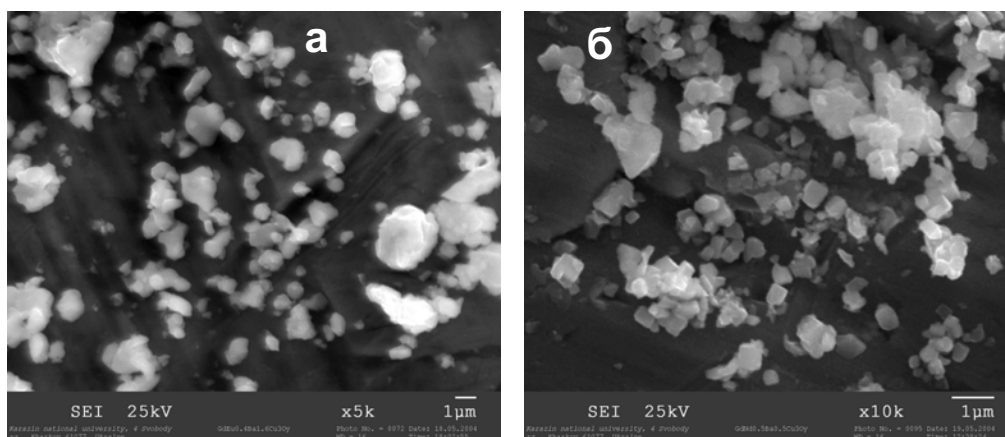


Рис. СЕМ-фотографії зразків $\text{GdNd}_{0,1}\text{Ba}_{1,9}\text{Cu}_3\text{O}_y$ (а) та $\text{GdEu}_{0,1}\text{Ba}_{1,9}\text{Cu}_3\text{O}_y$ (б)

Таким чином, в результаті експерименту виявлено залежність параметрів і виду симетрії кристалічної ґратки систем $\text{GdLn}_x\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7\pm z}$ (Ln-La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd) від складу. Показано, що при заміщенні барію на лантаноді понад $x > 0,05$ відбувається перехід орторомбічної симетрії в тетрагональну. При дослідженні електропровідності зразків $\text{GdLn}_x\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7\pm z}$ (Ln-La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd) встановлено, що лише сполуки $\text{GdBa}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7\pm z}$ і $\text{GdLn}_{0,05}\text{Ba}_{1,95}\text{Cu}_3\text{O}_{7\pm z}$ (Ln-La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd) проявляють надпровідні властивості.

Список використаних джерел

- Захарчук Н.Ф. Определение кислорода в ВТСП материалах методом йодометрии. Новые возможности и перспективы метода / Захарчук Н.Ф., Федина Т.П., Борисова Н.С. // Сверхпроводимость: физика, химия, техника. – 1991. – Т. 4, № 7. – С. 1391–1399.
- Третьяков Ю.Д. Химические принципы получения металлооксидных сверхпроводников / Третьяков Ю. Д., Гудилин Е. А. // Успехи химии. – 2000. – Т. 89., Вып. 1. – С. 1–34.
- Oxygen stoichiometry and structural parameters of $\text{Sm}_{1-x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ solid solutions versus composition and temperature / Drozd V.A., Baginsky I.L., Nedilko S.A., Mel'nikov V.S. // J. Alloys Compd. – 2004. – V. 384. – P. 44–50.
- Structural investigation of solid solution in $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ / Giovannelli F., Ferretti M., Bardeau J.-F., Hervieu M., Monot-Laffez I. // Supercond. Sci. Technol. – 2004. – V. 17. – P. 8–15.

5. Role of oxygen on the flux pinning and vortex phase transitions in $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ / Pradhan A.K., Feng Y., Shibata S., Nakao K., Koshizuka N. // *Physica C*. – 2001. – V. 357–360. – P. 457–460.

6. Shimizu H. Electrical and magnetic properties of $\text{Gd}(\text{Ba}_{2-x}\text{Gd}_x)\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ / Shimizu H., Tomimatsu T., Motoya K. // *Physica C*. – 2000. – V. 341–348. – P. 621–622.

7. Sudhakar Reddy E. Superconducting foams / Sudhakar Reddy E., Schmitz G.J. // *Supercond. Sci. Technol.* – 2002. – V. 15. – P. L21–24.

8. Suematsu H. Peak effect in critical current density induced by oxygen non-stoichiometry in cation-stoichiometric $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ superconductor / Suematsu H., Kawano M., Onda T. // *Physica C*. – 1999. – V. 324. – P. 161–171.

9. Tret'yakov Yu.D. Fundamental chemical aspects of the synthesis of neodymium-barium cuprates / Tret'yakov Yu.D., Goodilin E.A. // *Russ. J. Inorg. Chem.* – 2001. – V. 46, № 3. – P. S203–S234.

Надійшла до редколегії 31.05.13

T. Войтенко, канд. хім. наук,
КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

ЗАМЕЩЕНИЕ Ba^{2+} / Ln^{3+} В СИСТЕМЕ $\text{GdLn}_x\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7\pm z}$ ($\text{Ln-La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd}$) $0 \leq x \leq 0,6$

Синтезирована серия образцов ВТСП керамики состава $\text{GdLn}_x\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7\pm z}$ ($\text{Ln-La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd}$ $0 \leq x \leq 0,6$). Исследована зависимость параметров, вида симметрии кристаллической решетки систем и кислородной стехиометрии от степени замещения x . Показано, что для твердых растворов $\text{GdLn}_x\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7\pm z}$ ($\text{Ln-La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd}$) только соединения со степенью замещения $x=0$ и $x=0,05$ в интервале температур 77–300 К проявляют сверхпроводящие свойства.

Ключевые слова: высокотемпературная сверхпроводимость, редкоземельные элементы, золь-гель синтез.

T. Voitenko, PhD,
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

SUBSTITUTIONS Ba^{2+} / Ln^{3+} IN $\text{GdLn}_x\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7\pm z}$ ($\text{Ln-La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd}$) $0 \leq x \leq 0,6$ SYSTEMS

Ceramic HTSC samples of $\text{GdLn}_x\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7\pm z}$ ($\text{Ln-La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd}$ $0 \leq x \leq 0,6$) were synthesized. Dependence of parameters and kinds of lattice symmetry and oxygen stoichiometry from the displacement degree x was studied. It's adjusted that for solid solutions $\text{GdLn}_x\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7\pm z}$ ($\text{Ln-La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd}$) just substances with $x=0$ and $x=0,05$ have superconductivity properties in temperature interval 77–300 K.

Key words: high temperature superconductors, rare-earth elements, sol-gel synthesis

УДК 546.05'654'74

В. Куліченко, ст. викладач,
Київський національний університет будівництва і архітектури, Київ
С. Неділько, д-р хім. наук, О. Дзязько, канд. хім. наук, І. Фесич, канд. хім. наук,
КНУ імені Тараса Шевченка, Київ
В. Чорновол, канд. тех. наук, Т. Вітовецька, канд. хім. наук,
Київський національний університет будівництва і архітектури, Київ

ОДЕРЖАННЯ НІКЕЛАТІВ ЛАНТАНУ ЗА МЕТОДОМ СУМІСНОГО ОСАДЖЕННЯ КОМПОНЕНТІВ

Визначено оптимальні умови одержання нікелатів лантану, які відносяться до фаз Руддлессдена-Поппера (ФРП) $\text{La}_{n-1}\text{La}_2\text{Ni}_p\text{O}_{3n+1}$ з $p=1$ ($\text{La}_2\text{NiO}_{4,17}$) та $p=2$ ($\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7,02}$), методом сумісного осадження компонентів з наступним прожарюванням шихти. $\text{La}_2\text{NiO}_{4,17}$ кристалізується в тетрагональній сингонії (просторова група $I4/mmm$; $a=0,3843(2)\text{нм}$, $c=1,263(3)\text{нм}$). $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7,02}$ кристалізується в орторомбічній сингонії (просторова група $Fm\bar{3}m$) з параметрами ґратки $a=0,5445(3)\text{нм}$, $b=0,5389(2)\text{нм}$, $c=2,526(4)\text{нм}$. Методом йодометричного титрування визначено кисневу нестехіометрію зразків одержаних нікелатів.

Ключові слова: сумісне осадження, фази Руддлессдена-Поппера (ФРП), нікелати лантану, киснева нестехіометрія.

Вступ. Пошук нових оксидних матеріалів для сучасної техніки, які мають цінні фізико-хімічні характеристики є актуальною задачею сьогодення. Серед вищезгаданих матеріалів увагу дослідників привертають складні оксидні сполуки на основі нікелатів рідкісноземельних елементів (РЗЕ), завдяки можливості їх широкого практичного застосування та наявності цікавих електрофізичних, магнітних і каталітичних властивостей [1–9].

З літературних джерел відомо про одержання нікелатів лантану керамічним методом з суміші оксидів (або карбонатів) лантану і нікелю [10], за золь-гель технологією [11], піролізом сумішей нітратів [12].

Застосування низькотемпературних методів для синтезу нікелатів РЗЕ при одержанні матеріалів високої гомогенності, обумовлена меншим часом термічної обробки, а відповідно і низькими енергетичними затратами, екологічною чистотою процесу синтезу, більш суворим дотриманням стехіометрії між металами, що входять до складу сполуки, а також вищою якістю кераміки і монокристалів, що одержуються в порівнянні з традиційною керамічною технологією. До таких методів належить сумісне осадження компонентів з розчинів (СОК) з наступним відпадом одержаної шихти.

При синтезі складних оксидних матеріалів, одержаних за методом СОК, важливе значення має вивчення процесів розкладу сумісно осадженої шихти, вивчення механізму утворення оксидних сполук, глибоке розумін-

ня яких дає можливість цілеспрямовано впливати на фізико-хімічні властивості сполук, що одержуються [13].

Метою нашого дослідження було встановлення оптимальних умов співосадження компонентів з розчинів нітратів лантану й нікелю та вивчення особливостей процесів термолізу сумісно осадженої шихти.

Методика експерименту. Визначення оптимальних умов осадження йонів лантану та нікелю проводили наступним чином: до вихідних розчинів $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ і $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ однакової концентрації (0,2 моль/л) з мольним співвідношенням $\text{La}^{3+}:\text{Ni}^{2+}=2:1$ приливали розраховану кількість осаджувача – розчину K_2CO_3 з концентрацією 0,5 моль/л – так, щоб співвідношення між концентраціями осаджувача і сумарною концентрацією металів p змінювалась в кожній серії від 0,5 до 12. Розчини в колбах доводили до мітки, витримували впродовж 3 діб, потім фільтрували, а в фільтраті визначали залишкові концентрації металів і рН.

Результати аналізів, отримані як середнє з трьох паралельних визначень, наведено на рис. 1.

Найкращі результати отримано при використанні як осаджувача розчину K_2CO_3 при мольному співвідношенні суми осаджуваних йонів до осаджувача $p=1,75$ і $pH=10-11$.

Необхідно зазначити, що при дії розчину K_2CO_3 нікель осаджується повністю не одночасно з лантаном, а дещо пізніше. Для даних умов осадження, при $pH=10-11$, найбільш імовірно, осадження йонів лантану

та нікелю відбувається з утворенням гідроксокарбонатів загального складу $\text{La}_n\text{Ni}_m(\text{OH})_{3n+2m-x}(\text{CO}_3)_{x/2} \cdot t\text{H}_2\text{O}$ (де $n:m$ як 2,00:1; 1,85:1; 1,75:1; 1,65:1; 1,50:1; t – змінна кількість молей води).

Також було синтезовано повітряно-суху шихту гідроксокарбонату лантану $\text{La}(\text{OH})\text{CO}_3$ та гідроксокарбонату нікелю $\text{Ni}_4\text{CO}_3(\text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})_4$ згідно з [14, 15] для порівняння та спрощення ідентифікації ІЧ-спектрів.

Виходячи з отриманих результатів, можна зробити наступні висновки:

- 1) розчин K_2CO_3 є гарним осаджувачем в системі $\text{La}^{+3}:\text{Ni}^{+2}$ при $n \geq 1.75$ і $\text{pH} = 10-11$ при кімнатній температурі;
- 2) осадження основних карбонатів лантану та нікелю з суміші їх нітратних розчинів іде незалежно одне від іншого.

Для синтезу оксидних композицій розраховані кількості розчинів нітратів металів поміщали в хімічний стакан, після чого швидко приливали необхідну кількість розчину K_2CO_3 . Осадження відбувалось при $\text{pH} = 10-11$. Суміш перемішували впродовж трьох годин на магнітному змішувачі для більш ефективної гомогенізації системи. Після чого залишали реакційні суміші на три доби для завершення процесу старіння осадів.

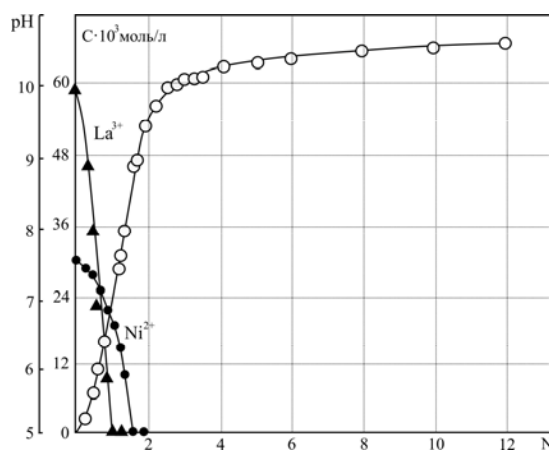


Рис. 1. Дослідження повноти осадження іонів лантану та нікелю з нітратного розчину 0,5 моль/л розчином K_2CO_3 .

Повноту осадження іонів металів перевіряли оберненим титруванням маточного розчину 0,025 М розчином ZnCl_2 з індикатором ксиленоловим оранжевим [16–18]. Потім осаді центрифугували, промивали дистильованою водою, і сушили на повітрі. Отриману шихту перетирали в агатовій ступці.

Термогравиметричні дослідження повітряно-сухої шихти проводили на дериватографі Q-1500 фірми "MOM" (Угорщина). Для дослідження були взяті наважки шихти (вагою) 0,2–0,4 г. Швидкість нагрівання зразків складала $10^\circ\text{C}/\text{хв}$.

Ізотермічні витримки шихти проводили при температурах: 25, 50, 150, 350, 450, 650, 750, 850, 950°C впродовж двох годин у муфельній печі СНОЛ-1,6.2.5.1/9-ІІІ.

Рентгенографічний аналіз зразків здійснювали на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-3М ($\text{Cu-K}\alpha$ - ви-

промінювання, Ni -фільтр) в інтервалах кутів $10-80$ градусів із швидкістю 1 градус на хвилину по 2θ .

Для визначення процесів, які відбуваються при термообробці шихти проводили ІЧ-спектроскопічні дослідження на приладі UR-10 в таблетованій суміші з KBr в інтервалі частот $400-4000\text{ см}^{-1}$.

Результати та їхнє обговорення. Термогравиметричні дослідження, проведені для різних складів шихти, дозволили встановити не тільки температури кристалізації шихти, а також і процеси, які відбуваються при її термічному розкладі.

Типова дериватограма сумісно осадженої шихти наведена на рис. 2, а результати термогравиметричних досліджень – у табл. 1.

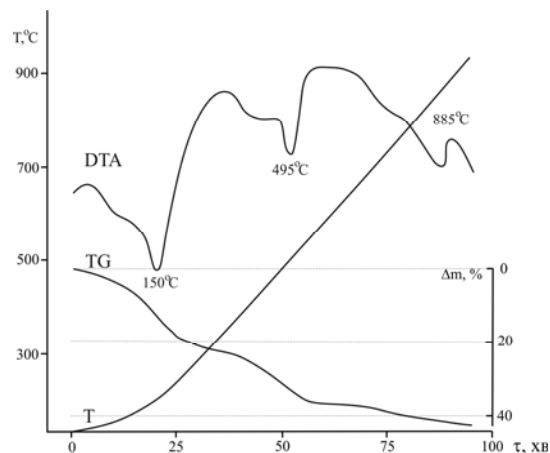


Рис. 2. Дериватограма шихти з співвідношенням $\text{La}^{+3}:\text{Ni}^{+2}=2:1$.

На отриманих дериватограмах спостерігаються два ендо-ефекта при температурах відповідно $150-170^\circ\text{C}$ і $490-520^\circ\text{C}$, які, зважаючи на втрату маси при цих температурах, відповідають відщепленню легких компонентів. Екзотермічний ефект в температурному інтервалі $885-895^\circ\text{C}$, вказує на температуру кристалізації нікелатів лантану. З метою встановлення якісного складу легких компонентів було проведено ІЧ-спектроскопічне дослідження шихти з мольним співвідношенням $\text{La}^{+3}:\text{Ni}^{+2}=2:1$ і $3:2$. ІЧ-спектри ізотермічно витриманих зразків наведено на рис. 3–5. Для полегшення інтерпретації отриманих результатів були зняті ІЧ-спектри гідроксокарбонатів лантану та нікелю, осаджених за описаною вище методикою.

На всіх спектрах повітряно-сухої шихти проявляються смуги поглинання, що відповідають внутрішнім коливанням CO_3^{2-} -групувань: дві вузькі смуги при $720-760\text{ см}^{-1}$, а також широка смуга на ділянці $1300-1700\text{ см}^{-1}$. В області валентних коливань OH -груп при $3000-3600\text{ см}^{-1}$ спостерігається широка інтенсивна смуга. Деформаційні коливання молекул води проявляються при 1640 см^{-1} .

Розглядаючи динаміку зміни спектрів, слід зазначити, що вже повітряно-суха шихта не є механічною сумішшю гідроксидів і гідроксокарбонатів осаджуваних металів. При витриманні зразків при температурі вище 200°C відбувається зменшення інтенсивності валентних коливань води, а також зменшення вмісту CO_3^{2-} -групувань.

Таблиця 1

Результати термогравиметричних досліджень

$\text{La}^{+3}/\text{Ni}^{+2}$	Ендоефекти				Екзоефект, $T, ^\circ\text{C}$
	$T_1, ^\circ\text{C}$	Втрата ваги, %	$T_2, ^\circ\text{C}$	Втрата ваги, %	
2,00:1	15	26,2	490	16,4	890
1,85:1	150	26,6	495	15,6	885
1,75:1	170	28,0	520	17,3	890
1,65:1	160	25,8	490	16,4	895
1,50:1	160	28,5	490	14,9	890

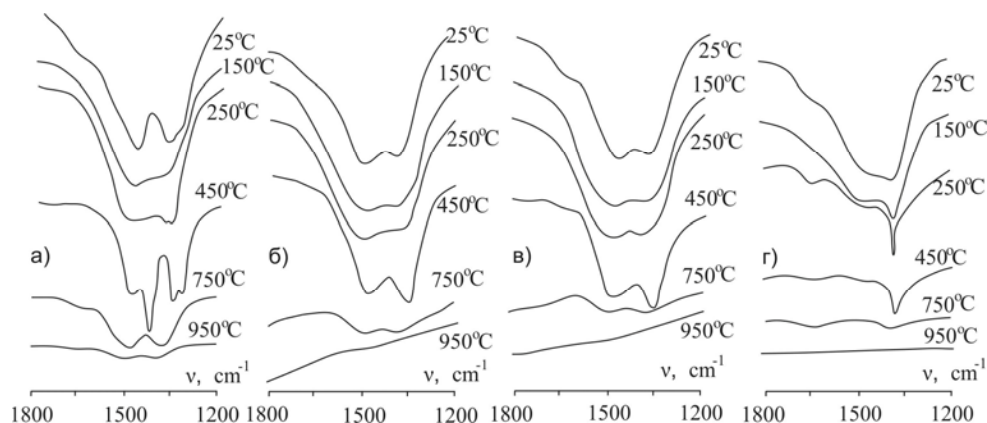


Рис. 3. Еволюція ІЧ-спектрів (область коливань карбонатних груп) ізоtermічних витримок шихти:

а) шихта гідроксокарбонату лантану; б) шихта з співвідношенням $\text{La}^{+3}:\text{Ni}^{+2}=2:1$; в) шихта з співвідношенням $\text{La}^{+3}:\text{Ni}^{+2}=3:2$; г) шихта гідроксокарбонату нікелю

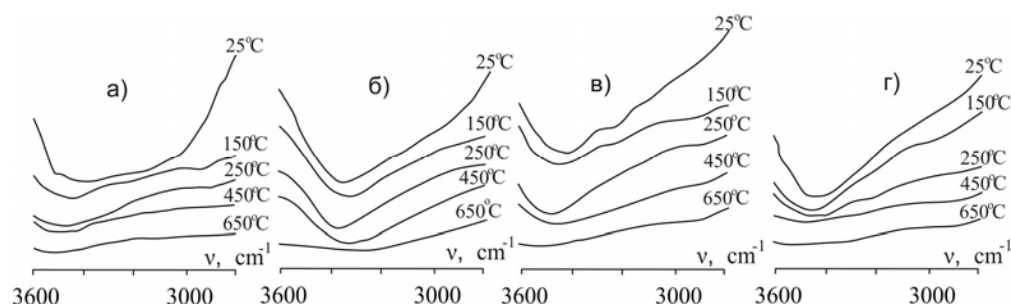


Рис. 4. Еволюція ІЧ-спектрів (область коливань гідроксидних груп) ізоtermічних витримок шихти:

а) шихта гідроксокарбонату лантану; б) шихта з співвідношенням $\text{La}^{+3}:\text{Ni}^{+2}=2:1$; в) шихта з співвідношенням $\text{La}^{+3}:\text{Ni}^{+2}=3:2$; г) шихта гідроксокарбонату нікелю

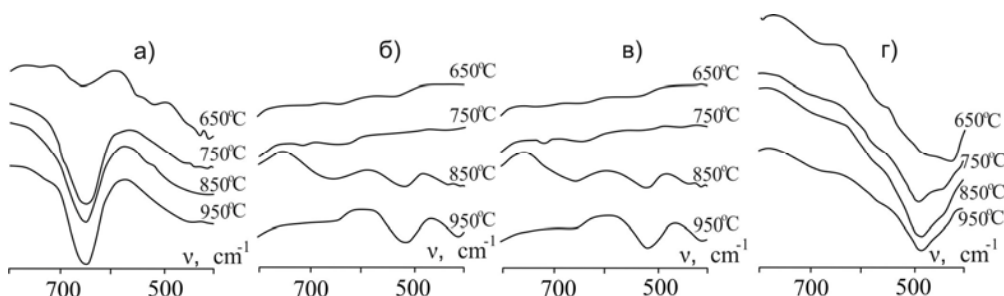


Рис. 5. Еволюція ІЧ-спектрів (область валентних коливань зв'язку -La-O- та -Ni-O-) ізоtermічних витримок шихти:

а) шихта гідроксокарбонату лантану; б) шихта з співвідношенням $\text{La}^{+3}:\text{Ni}^{+2}=2:1$; в) шихта з співвідношенням $\text{La}^{+3}:\text{Ni}^{+2}=3:2$; г) шихта гідроксокарбонату нікелю

Подальше збільшення температури термічної обробки до 650°C призводить до поступового зменшення валентних коливань карбонатних угруповань, що підтверджує їх видалення із зразка. Шихта, випалена при температурах 850 і 950°C має відмінний від попередніх зразків вигляд спектрів на ділянці 400–800 cm^{-1} та ідентичні спектрам нікелатів лантану (рис. 5).

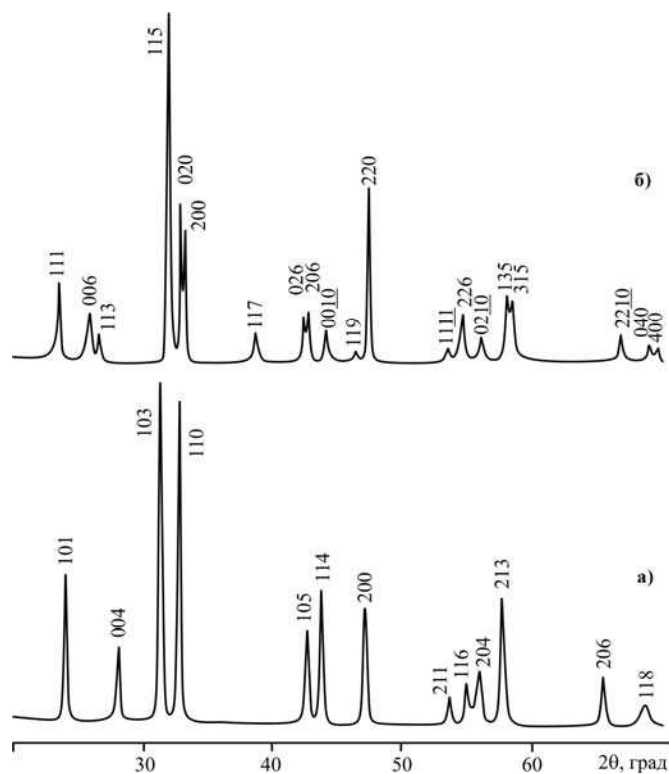
Таким чином, узагальнюючи дані, отримані для досліджуваних зразків, можна припустити, що розклад шихти відбувається без утворення проміжних сполук. При цьому сумісно осажену шихту можна розглядати як складну полімерну систему з водневими зв'язками (широка смуга поглинання на ділянці 3000–3600 cm^{-1}) при розкладі, якої відбувається перерозподіл зв'язків, а не дифузні процеси з утворенням проміжних фаз.

Підсумовуючи дані ІЧ-спектроскопічного та термогравіметричних досліджень, можна зробити висновок, що розклад повітряно-сухої шихти нікелатів лантану відбувається в декілька стадій, а саме: відщеплення хімічно-зв'язаної води в температурному інтервалі

150–170°C; відщеплення вуглекислого газу з повним руйнуванням карбонатних груп в інтервалі температур 490–520°C, перерозподіл зв'язків між лантаном, нікелем і киснем (на що вказують ІЧ-спектри зразків, аналогічні до нікелатів лантану при температурі термічної обробки 850°C, а також наявність коливань нікелатів невеликої інтенсивності для зразків витриманих при температурах 650 і 750°C), нарешті, при температурі 885–895°C відбувається кристалізація нікелатів.

Методом йодометричного титрування визначено кисневу стехіометрію зразків за методикою [19]. Точність визначення кисню становила $\pm 0,02$ на формульну одиницю.

Порошкові рентгенограми $\text{La}_2\text{NiO}_{4,17}$ і $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7,02}$ наведено на рис. 6. Рентгенографічними дослідженнями встановлено, що сполука $\text{La}_2\text{NiO}_{4,17}$ кристалізується в тетрагональній сингонії зі структурою типу K_2NiF_4 (просторова група $I4/mmm$) з параметрами кристалічної ґратки $a=0,3843(2)$ нм, $c=1,263(3)$ нм. $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7,02}$ кристалізується в ромбічній сингонії з просторовою групою $Fmmm$. Параметри ґратки $a=0,5445(3)$ нм, $b=0,5389(2)$ нм, $c=2,52(4)$.

Рис. 6. Рентгенограми порошку (Cu-Kα) $\text{La}_2\text{NiO}_{4,17}$ (а) і $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7,02}$ (б)

Висновки. В результаті проведеного дослідження знайдено оптимальні умови сумісного осадження йонів нікелю і лантану. Визначено оптимальні режими термічної обробки сумісно осадженої шихти. Одержано фази Руддлессена-Поппера з $n=1$ і 2 , визначено параметри їх кристалічної ґратки, та встановлено кисневу стехіометрію складних нікелатів лантану.

Список використаних джерел

1. Singkha W. Electrical Property of Mn and Co Dopants on $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7,25}$ and $\text{La}_{2,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Ni}_2\text{O}_{7,25}$ / W. Singkha, S. Kuharungrong // Adv. Mater. Res. – 2010. – V. 93–94, № 1. – P. 566–569.
2. Zhao H. Ln_2MO_4 cathode materials for solid oxide fuel cells / H. Zhao, Q. Li, L.P. Sun // Sci. China Chem. – 2011. – V. 54, № 6. – P. 898–910.
3. Catalytic Production of Carbon Nanotubes by Decomposition of CH_4 over the Pre-reduced Catalysts LaNiO_3 , $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$, $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ and La_2NiO_4 / H. Li, Q. Liang, L.Z. Gao et al. // Catal. Lett. – 2001. – V. 74, № 3–4. – P. 185–188.
4. Methane Catalytic Cracking to Make CO_x Free Hydrogen and Carbons (Nanotubes, Microfibers, Microballs) / L. Gao, W. Zhang, A. Cornejo et al. // Adv. Mater. Res. – 2009. – V. 79–82. – P. 585–588.
5. Ladavos A.K. Structure and catalytic activity of perovskites La-Ni-O supported on alumina and zirconia / A.K. Ladavos, P.J. Pomonis // Appl. Catal., B. – 1993. – V. 2, № 1. – P. 27–47.
6. Electrochemical investigation of a propane-fed solid oxide fuel cell based on a composite Ni-perovskite anode catalyst / M.L. Faro, D.L. Rosa, I. Nicotera et al. // Appl. Catal., B. – 2009. – V. 89, № 1–2. – P. 49–57.
7. Hydrogen production through oxidative steam reforming of ethanol over Ni-based catalysts derived from $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$ perovskite-type oxides / S.M. Lima, A.M. Silva, L.O.O. Costa et al. // Appl. Catal., B. – 2012. – V. 121–122. – P. 1–9.
8. LaNiO_3 as a precursor of $\text{Ni/La}_2\text{O}_3$ for CO_2 reforming of CH_4 : Effect of the presence of an amorphous NiO phase / R. Pereñíguez, V.M. Gonzalez-delaCruz, A. Caballero et al. // Appl. Catal., B. – 2012. – V. 123–124. – P. 324–332.
9. Methyl ethyl ketone combustion over La-transition metal (Cr, Co, Ni, Mn) perovskites / M.C. Álvarez-Galván, V.A. Peña O'Shea, G. Arzamendi et al. // Appl. Catal., B. – 2009. – V. 92, № 3–4. – P. 445–453.
10. Bannikov D.O. Thermodynamic properties of complex oxides in the La-Ni-O system / D.O. Bannikov, V.A. Cherepanov // J. Solid State Chem. – 2006. – V. 179, № 8. – P. 2721–2727.
11. High performance $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ cathode prepared by a facile sol-gel method for intermediate temperature solid oxide fuel cells / Z. Lou, J. Peng, N. Dai et al. // Electrochem. Commun. – 2012. – V. 22. – P. 97–100.
12. Preparation and characterization of thin films of LaNiO_3 for anode application in alkaline water electrolysis / R.N. Singh, L. Bahadur, J.P. Pandey et al. // J. Appl. Electrochem. – 1994. – V. 24, № 2. – P. 149–156.
13. Дельмон Б. Кинетика гетерогенных реакций: монография / Б. Дельмон. – М.: Мир, 1972. – 554 с.
14. Рипан Р. Неорганическая химия (химия металлов): учебник в 2-х т. / Р. Рипан, И. Четяну. – М.: Мир, 1972. – Т. 2. – 871 с.
15. Лидин Р.А. Химические свойства неорганических веществ: учеб. пособие для вузов / Р.А. Лидин, В.А. Молочко, Л.Л. Андреева. – 3-е изд., испр. – М.: Химия, 2000. – 480 с.
16. Шварценбах Г. Комплексонометрическое титрование: учеб. пособие для вузов / Г. Шварценбах, Г. Флашка. – М.: Химия, 1970. – 360 с.
17. Бусев А.И. Руководство по аналитической химии редких элементов: учебник / А.И. Бусев, В.Г. Типцова, В.М. Иванов. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1978. – 431 с.
18. Пришибил Р. Комплексоны в химическом анализе: монография / Р. Пришибил. – 2-е изд., перераб. и расширен. – М.: Изд-во иностр. лит., 1960. – 580 с.
19. Куличенко В.А. Визначення стехіометрії складних оксидів на основі лантану, нікелю, кобальту / В.А. Куличенко, С.А. Неділько, О.Г. Дзязько // Вісник Київського університету. Серія "Хімія". – 1996. – Вип. 33. – С. 130–132.

Надійшла до редколегії 06.06.13

В. Куличенко, ст. преподаватель,
 Киевский национальный университет строительства и архитектуры, Киев
 С. Неділько, д-р хим. наук, А. Дзязько, канд. хим. наук, И. Фесич, канд. хим. наук,
 КНУ имени Тараса Шевченка, Киев
 В. Чорновол, канд. тех. наук, Т. Витовецкая, канд. хим. наук,
 Киевский национальный университет строительства и архитектуры, Киев

ПОЛУЧЕНИЕ НИКЕЛАТОВ ЛАНТАНА МЕТОДОМ СОВМЕСТНОГО ОСАЖДЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ

Определены оптимальные условия получения никелатов лантана, которые относятся к фазам Руддлессена-Поппера (ФРП) $\text{La}_{n-1}\text{La}_2\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$ с $n=1$ ($\text{La}_2\text{NiO}_{4,17}$) и $n=2$ ($\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7,02}$) методом совместного осаждения компонентов с последующим обжигом полученной шихты. Найдено, что $\text{La}_2\text{NiO}_{4,17}$ кристаллизуется в тетрагональной сингонии (пространственная группа $I4/mmm$; $a=0,3843(2)\text{нм}$, $c=1,263(3)\text{нм}$). $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7,02}$ кристаллизуется в орторомбической сингонии (пространственная группа $Fm\bar{3}m$) с параметрами решетки $a=0,5445(3)\text{нм}$, $b=0,5389(2)\text{нм}$, $c=2,526(4)\text{нм}$. Методом йодометрического титрования определена кислородная нестехиометрия синтезированных никелатов лантана.

Ключевые слова: совместное осаждение, фазы Руддлессена-Поппера (ФРП), никелаты лантана, кислородная нестехиометрия.

V. Kulichenko, Senior lecturer,
Kyiv National University of Construction and Architecture, Kyiv
S. Nedilko, Professor, A. Dzyazko, PhD, I. Fesych, PhD,
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv
V. Chornovol, PhD, T. Vitovetskaya, PhD,
Kyiv National University of Construction and Architecture, Kyiv

THE PREPARATION OF LANTHANUM NICKELATES BY THE COMPONENT COPRECIPITATION METHOD

Optimal conditions were determined for preparation of lanthanum nickelates that relate to Ruddlesden-Popper phases $\text{La}_{n-1}\text{La}_2\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$ with $n=1$ ($\text{La}_2\text{NiO}_{4,17}$) and $n=2$ ($\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7,02}$) by a coprecipitation method with the following calcination of the obtained blend. $\text{La}_2\text{NiO}_{4,17}$ has tetragonal syngony (space group $I4/mmm$; $a=0,3843(2)\text{nm}$, $c=1,263(3)\text{nm}$). $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7,02}$ has orthorhombic syngony (space group $Fmmm$) with cell parameters $a=0,5445(3)\text{nm}$, $b=0,5389(2)\text{nm}$, $c=2,526(4)\text{nm}$. The oxygen stoichiometry in the compounds was studied by iodometric titration techniques.

Key words: coprecipitation, Ruddlesden-Popper phases (RPP), lanthanum nickelates, oxygen nonstoichiometry.

УДК 546.650+543.42

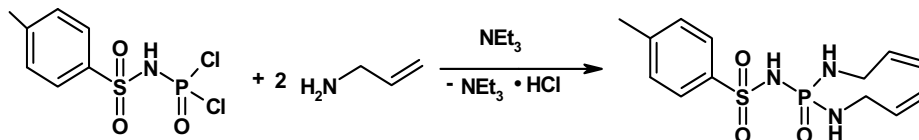
І. Олишевець, студент, Н. Каряка, асп., В. Труш, канд. хім. наук,
Т. Слива, канд. хім. наук, В. Амірханов, д-р хім. наук,
КНУ імені Тараса Шевченка

СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ АНІОННИХ КОМПЛЕКСІВ ЛАНТАНОЇДІВ З N-(БІС(АЛІЛАМІНО)ФОСФОРІЛ)-4-МЕТИЛБЕНЗЕНСУЛЬФОНАМІДОМ

Синтезовано новий ліганд сульфонамідофосфатного типу ($\text{HL} = \text{p-CH}_3(\text{C}_6\text{H}_4)\text{SO}_2\text{N(H)P(O)(N(H)CH}_2\text{CH=CH}_2)_2$) та його натрієву сіль (NaL). На їх основі одержано та виділено в кристалічному стані ряд координаційних сполук складу $\text{Na[LnL}_4]$, де $\text{Ln} = \text{La, Nd, Eu, Tb}$. Отримані сполуки було досліджено за допомогою ^1H ЯМР, ІЧ та електронної спектроскопії. Встановлено, що ліганд координується до центрального йону бідентатно через атоми кисню сульфонільної та фосфорильної груп.

Ключові слова: сульфонамідофосфати, лантаноїди, координаційні сполуки.

Вступ. Металокомплекси з бідентатно-хелатуючими лігандами мають велике практичне значення. Вони використовуються при екстракційному розділенні рідкісноземельних елементів (РЗЕ), при створенні спектральних зондів та нових люмінофорних матеріалів [1, 2]. Фосфорильовані сульфаміди загальної формули $\text{RSO}_2\text{NHPO(R')}_2$ можна розглядати як гетерозаміщені структурні аналоги β -дикетонів, які, за наявності відповідних замісників (R, R'), у складі координаційних сполук можуть, виступати як "антени" для ефективного перенесення енергії збуджувача випромінювання на іон металу (центр люмінесценції) [2].



До тригорлового реактора об'ємом 500 мл з капельною лійкою, термометром та хлоркальцієвою трубкою поміщали 3,74 мл (0,05 моль) розчину аліламіну та 6,94 мл (0,05 моль) розчину тріетиламіну в 100 мл дихлорметану. Суміш охолоджували до $0-2^\circ\text{C}$. До отриманого розчину при інтенсивному перемішуванні по краплинах додавали розчин 7,18 г (0,025 моль) дихлорангідриду толуїлсульфонамідофосфорної кислоти в 60 мл діоксану, регулюючи швидкість додавання таким чином, щоб температура в реакційній суміші не перевищувала 5°C . Після додавання всього розчину, пере-

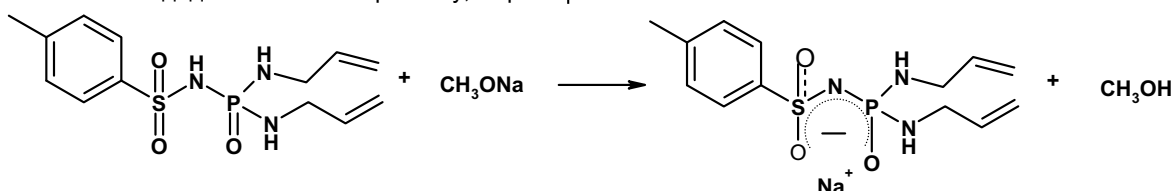
Аніонні комплекси лантаноїдів можна використовувати як вихідні речовини для отримання гетеробіядерних сполук, та, залежно від природи катіону, для створення електропровідних розчинів, що містять люмінесціюючі центри, або в якості іонних рідин [3].

Метою даної роботи є синтез та дослідження аніонних комплексів лантаноїдів на основі N-(біс(аліламіно)фосфорил)-4-метилбензенсульфонаміду.

Об'єкти та методи дослідження. Синтез HL . Ліганд отримували відповідно до схеми:

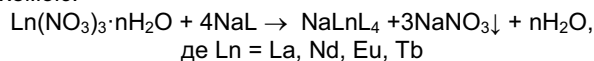
мішування продовжували протягом 1 год та залишали суміш на 3 год. Потім розчинник випаровували на ротарному випаровувачі, одержаний осад висушували. Сухий залишок розчиняли у воді, додавали концентровану соляну кислоту до кислої реакції. З розчину випадав осад, який перекристалізовували з циклогексану. Вихід становив 90%. Одержана сполука є безбарвною кристалічною речовиною з $t_{\text{пл}} = 120^\circ\text{C}$; розчинна в спиртах, ацетоні, дихлорметані.

Синтез NaL проводили за схемою:



Розчиняли 0,345 г (0,015 моль) натрію в 15 мл метанолу і додавали до цього розчину 4,94 г (0,015 моль) HL в 15 мл метанолу. Отриманий розчин упарювали на ротарному випаровувачі. Отримували маслянисту речовину, яку розчиняли в ізопропанолі. Через деякий час з розчину виділявся білий кристалічний осад NaL з $t_{\text{пл}}=180^\circ\text{C}$. Сполука розчинна в спиртах, ацетоні та практично нерозчинна в неполярних органічних розчинниках.

Синтез комплексів складу $\text{Na[LnL}_4]$ відбувався за схемою:



Наважку 1 ммоль $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ розчиняли в 10 мл ізопропанолу. Як дегідратуючий агент використовувалася ортоетилформіат у кількості, еквімолярній до кількості кристалізаційної води. Розчини нагрівали до повного розчинення солі лантаноїду. До цієї суміші приливали

розчин 4 ммоль натрієвої солі ліганду у ізопропанолі; при цьому спостерігали виділення білого осаду нітрату натрію. Розчин охолоджували та відфільтровували осад NaNO_3 . Фільтрат поміщали в ексікатор над CaCl_2 . Через деякий час з розчину виділялися кристали.

Отримані координаційні сполуки представляють собою кристалічні речовини, стійкі на повітрі та слабо забарвлені в кольори, що відповідають гідратованим йонам Ln^{3+} . Вихід комплексів наближався до кількісного.

Аналіз і фізико-хімічні методи дослідження. За результатами комплексонометричного титрування на метал визначений відсотковий вміст металу в кожному комплексі і зроблено висновок про відповідність складу отриманих комплексних сполук загальній формулі $\text{Na}[\text{LnL}_4]$ [4].

За допомогою ІЧ спектроскопії був запропонований спосіб координації ліганду. ІЧ спектри у діапазоні $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ реєстрували за допомогою фур'є-спектрофотометра FT-IR Spectrum BX-II Perkin Elmer (зразок у вигляді таблеток у KBr).

Спектри ^1H ЯМР (внутрішній стандарт ТМС, робоча частота 400 МГц) були записані на імпульсному спектрометрі Varian Mercury 400 при кімнатній температурі для розчинів ліганду, його натрієвої солі та аніонних комплексів лантану в DMSO-d_6 .

Електронні спектри поглинання розчинів координаційних сполук у діапазоні 320–800 нм реєстрували за допомогою спектрофотометра КСВУ-23 "ЛОМО", адаптованому для IBM PC. Зйомку проводили для розчинів комплексів неодиму у ацетонітрилі при кімнатній температурі у кварцевих кюветах з $l=1\text{ см}$.

Результати та їхнє обговорення. В таблиці 1 наведено значення частот характеристичних смуг поглинання в ІЧ спектрах синтезованих сполук. Характеристичними смугами в ІЧ спектрах сульфамідних лігандів є смуги поглинання сульфонільної та фосфорильної груп. У ІЧ спектрах одержаних координаційних сполук зазначені смуги зсуваються в низькочастотну область у порівнянні з ІЧ спектром натрієвої солі ліганду, що вказує координацію останнього до центрального атома.

Таблиця 1

Основні смуги поглинання в ІЧ спектрах та значення хімічних зсувів у ^1H ЯМР спектрах синтезованих сполук

Сполука	Частота коливання (см^{-1})				Хімічний зсув (δ , м.ч.)
	$\nu(\text{NH})$	$\nu(\text{SO})$	$\delta(\text{SO})$	$\nu(\text{PO})$	
HL	3238, 3322	1330	1092	1162	NH: (ушир. 1H) 9,36 CH ₃ : (с, 3H) 2.43 C ₆ H ₄ : (д, 2H _a) 7.26 C ₆ H ₄ : (д, 2H _b) 7.88 CH ₂ : (д, 4H) 5.16 CH: (п, 2H) 5.78 NH, CH ₂ : (ушир. 6H) 3,24
NaL	3250, 3330	1212	1038	1128	CH ₃ : (с, 3H) 2.36 C ₆ H ₄ : (д, 2H _a) 7.14 C ₆ H ₄ : (д, 2H _b) 7.73 CH ₂ : (д, 4H) 5.04 CH: (п, 2H) 5.74 NH, CH ₂ : (ушир. 6H) 3,15
NaLaL ₄	3330*	1170 ($\Delta=42$)	1030 ($\Delta=8$)	1086 ($\Delta=42$)	CH ₃ : (с, 12H) 2.33 C ₆ H ₄ : (д, 8H _a) 7.01 C ₆ H ₄ : (д, 8H _b) 7.51 CH ₂ : (д, 16H) 5.00 CH: (п, 8H) 5.70 NH, CH ₂ : (ушир. 24H) 3,09
NaNdL ₄	3329*	1172 ($\Delta=40$)	1030 ($\Delta=8$)	1084 ($\Delta=44$)	–
NaEuL ₄	3329*	1172 ($\Delta=40$)	1031 ($\Delta=7$)	1086 ($\Delta=42$)	–
NaTbL ₄	3330*	1171 ($\Delta=40$)	1030 ($\Delta=8$)	1085 ($\Delta=41$)	–

* – широка смуга

У спектрі вільного N-(біс(аліламіно)фосфорил)-4-метилбензенсульфонамід (HL) в області $3238\text{ та }3322\text{ см}^{-1}$ наявні дві смуги поглинання середньої інтенсивності, що відповідають валентним коливанням амідних груп $\nu(\text{NH})$. Ці ж смуги присутні і в спектрі натрієвої солі ліганду, а у спектрах комплексних сполук спостерігаємо одну уширену смугу в зазначеному діапазоні – наявність в складі алільних замісників ліганду амідних протонів не дає можливості за даними ІЧ спектроскопії констатувати депротонування ліганда.

Низькочастотний зсув смуг $\nu(\text{SO})$ на $40\text{--}42\text{ см}^{-1}$, $\delta(\text{SO})$ на $7\text{--}8\text{ см}^{-1}$ та $\nu(\text{P=O})$ на $41\text{--}44\text{ см}^{-1}$ в ІЧ спектрі синтезованих координаційних сполук порівняно з аналогічними смугами поглинання у спектрі NaL пояснюється зменшенням порядку зв'язків S=O та P=O під час координації. Це можна інтерпретувати як доказ бідентатного координування ліганду через атоми кисню сульфонільної та фосфорильної груп.

На рис. 1 наведено електронні спектри поглинання, отримані для розчину комплексу неодиму в ацетонітри-

лі. Відомо, що за кількістю смуг поглинання у спектрах неодиму в області надчутливого переходу $^4\text{I}_{9/2} - ^4\text{G}_{5/2}$, $^2\text{G}_{5/2}$ (560–610 нм) їхньою формою та співвідношенням інтенсивностей можна зробити певний висновок про симетрію найближчого оточення центрального атома [5]. Для комплексу NaNdL_4 вигляд тонкої структури надчутливого переходу є характерним для координаційного числа 8. В області переходу $^4\text{I}_{9/2} - ^2\text{P}_{1/2}$ (425–435 нм) спостерігається єдина смуга поглинання при 428,8 нм, що вказує на присутність в розчині комплексних частинок лише одного типу (одного центру поглинання).

В спектрах протонного магнітного резонансу (ПМР) сполук HL, NaL, NaLaL_4 в розчині DMSO-d_6 спостерігаються кілька груп сигналів (табл. 1). В ПМР спектрах NaL не спостерігається сигналу від NH протону в області 9,36 м.ч та наявний зсув решти сигналів в область сильного поля порівняно з аналогічними сигналами в спектрі HL, що пояснюється перерозподілом електронної густини в молекулі ліганду внаслідок депротонування.

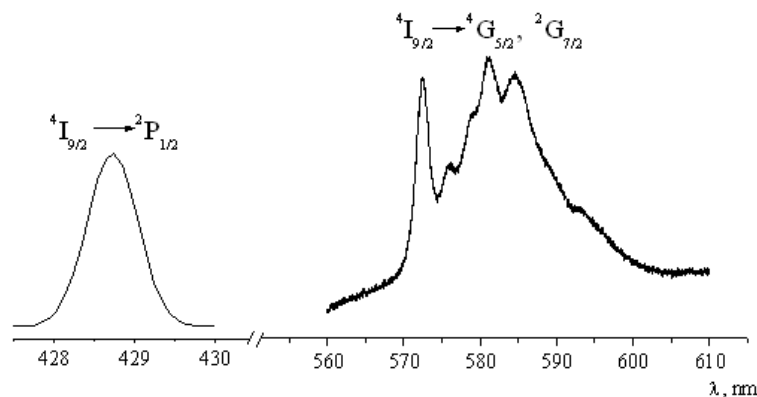


Рис. 1. Спектр поглинання розчину сполуки $\text{Na}[\text{NdL}_4]$ в ацетонітрилі

В ПМР спектрах сполук одержаного комплексу лантану спостерігається зміщення сигналів протонів в область сильного поля відносно їх положення у спектрі NaL . Відсутність у спектрах ПМР NaLaL_4 сигналу в області 9,36 м.ч. свідчить про координацію ліганду в депротонаній формі.

Висновки. Синтезовано новий ліганд сульфонамідофосфатного типу та його натрієву сіль. На їх основі синтезовано і виділено в кристалічному стані координаційні сполуки типу $\text{Na}[\text{LnL}_4]$. Сполуки досліджено методом ІЧ, ЯМР ^1H та електронної спектроскопії. На підставі ІЧ та ^1H ЯМР спектральних досліджень встановлено бідентатну координацію лігандів в аніонній формі L^- через атоми кисню сульфонільної та фосфорильної груп. Даними електронної спектроскопії застосованої для комплексу неодиму підтверджено, що КЧ центрального іону в досліджених аніонних комплексах дорівнює 8.

Запропоновано загальну формулу синтезованих координаційних сполук.

Список використаних джерел

1. Near-infrared fluorescent materials for sensing of biological targets / C.L. Amiot, S. Xu, S. Liang et al. // *Sensors*. – 2008. – 8. – P. 3082–3105.
2. Каткова М.А. Координационные соединения редкоземельных металлов с органическими лигандами для электролюминесцентных диодов / М.А. Каткова, А.Г. Витухновский, Н.М. Бочкарев // *Успехи химии*. – 2005. – 74, № 12. – С. 1193–1215.
3. Energetic Ionic Liquids based on Lanthanide nitrate Complex Anions / G.-H. Tao, Y. Huang, J.A. Boatz et al. // *Chem. Eur. J.* – 2008. – Vol. 14, № 35. – P. 11167–11173.
4. Шварценбах Г. Комплексометрическое титрование / Г. Шварценбах, Г. Флашка. – М.: Химия, 1970. – 360 с.
5. Определение химического строения координационных соединений лантаноидов на основе их спектров поглощения / К.Б. Яцимирский, Н.К. Давиденко, Н.А. Костромина, Т.В. Терновая // *Теоретическая и экспериментальная химия*. – 1965. – 1, №1. – С. 100–105.

Надійшла до редколегії 17.06.13

И. Олишевец, студент, Н. Каряка, асп., В. Труш, канд. хим. наук, Т. Слива, канд.хим.наук, В. Амирханов, д-р хим. наук, КНУ имени Тараса Шевченко, Киев

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЯ АНИОННЫХ КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНОИДОВ С N-(БИС(АЛИЛАМИНО)ФОСФОРЫЛ)-4-МЕТИЛБЕНЗОЛСУЛЬФОАМИДОМ

Синтезирован новый лиганд сульфониламинофосфатного типа ($\text{HL} = \text{p-CH}_3(\text{C}_6\text{H}_4)\text{SO}_2\text{N}(\text{H})\text{P}(\text{O})(\text{N}(\text{H})\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2$) и его натриевая соль (NaL). На их основе получен в кристаллическом состоянии ряд координационных соединений состава $\text{Na}[\text{LnL}_4]$, где $\text{Ln} = \text{La, Nd, Eu, Tb}$. Полученные соединения были исследованы с помощью ^1H ЯМР, ИК и электронной спектроскопии. Установлено, что лиганд координируется к центральному иону бидентатно через атомы кислорода сульфонильной и фосфорильной групп.

Ключевые слова: сульфониламинофосфаты, лантаноиды, координационные соединения.

I. Olyshevets, stud., N. Kariaka, PhD stud., V. Trush, PhD., T. Sliva, PhD., V. Amirkhanov, Professor, Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

SYNTHESIS AND INVESTIGATIONS OF ANIONIC LANTHANIDE COMPLEXES WITH N-(DIALLYLAMINOPHOSPHORYL)-4-METHYLBENZENESULFONAMIDE

The new sulfonamidophosphate type ligand ($\text{HL} = \text{p-CH}_3(\text{C}_6\text{H}_4)\text{SO}_2\text{N}(\text{H})\text{P}(\text{O})(\text{N}(\text{H})\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2$) and its sodium salt (NaL) have been synthesized. Some of lanthanide (III) coordination compounds of the general formula $\text{Na}[\text{LnL}_4]$ (where $\text{Ln} = \text{La, Nd, Eu, Tb}$) have been obtained and characterized by means of ^1H NMR, IR and UV-Vis spectroscopy. The bidentate coordination of the ligand via the oxygens of phosphoryl and sulphonyl has been concluded.

Key words: sulfonamidophosphates, lanthanides, coordination compounds.

УДК 546.65+543.42+535.34

Т. Крачко, студент, В. Труш, канд. хим. наук., К. Знов'як, канд. хим. наук., Т. Слива, канд. хим. наук, КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

КОМПЛЕКСИ ЛАНТАНОЇДІВ(III) НА ОСНОВІ ФОСФОРИЛЬОВАНИХ СУЛЬФАМІДІВ: СИНТЕЗ ТА СПЕКТРАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ

Синтезовано ряд комплексів лантаноїдів(III) складу $\text{Na}[\text{Ln}(\text{L}^1)_4]$, де $\text{Ln} = \text{La, Nd, Eu, Yb, Lu}$; $\text{HL}^1 = \text{p-NO}_2(\text{C}_6\text{H}_4)\text{S}(\text{O})_2\text{N}(\text{H})\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_3)_2$. На підставі ІЧ і ЯМР спектроскопічних досліджень та аналізу електронних спектрів дифузного відбиття та поглинання комплексів зроблено висновок про бідентатну координацію (L^1) через атоми кисню фосфорильної та сульфонільної груп. Проведено порівняльний аналіз спектральних характеристик синтезованих комплексів і раніше досліджених комплексів $\text{Na}[\text{Ln}(\text{L}^2)_4]$, де $\text{HL}^2 = \text{p-CH}_3(\text{C}_6\text{H}_4)\text{S}(\text{O})_2\text{N}(\text{H})\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_3)_2$.

Ключові слова: лантаноїди, координаційні сполуки, електронна спектроскопія

Вступ. Важливим завданням сучасної координаційної хімії є пошук нових амполідентатних лігандів, які

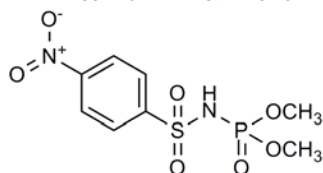
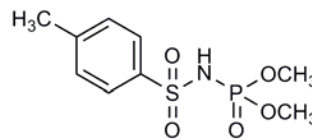
здатні утворювати кінетично, термодинамічно та термічно стабільні металокомплекси з цікавими з точки зору

© Крачко Т., Труш В., Знов'як К., Слива Т., 2013

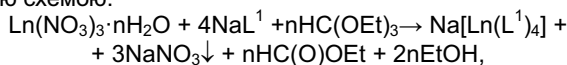
практичного застосування властивостями. Одними з найбільш розповсюджених лігандних систем такого типу є бідентатно-хелатуючі сполуки з донорними оксигеновими атомами – β -дикетони та їх аналоги. Модифікація цих сполук, шляхом введення замісників різної природи, дозволяє цілеспрямовано впливати на фізико-хімічні властивості комплексів на їх основі. Дана стаття присвячена дослідженню нового класу лігандів – фосфорильованих сульфамідів. Наявність у їх складі PO-групи, що характеризується високою спорідненістю до іонів рідкісноземельних елементів (P3E), SO₂-групи, що містить додаткові донорні центри, а також синтетичні можливості введення ароматичних замісників біля ато-

мів фосфору та сульфуру дозволяють прогнозовано використовувати ліганди такого типу як "антени" для більш ефективного накопичення та переносу енергії збуджуючого випромінювання на іон лантаноїду.

В даній роботі наведено результати дослідження серії нових комплексів лантаноїдів складу Na[Ln(L¹)₄] з диметил-*p*-нітрофенілсульфоніламідифосфатом (HL¹) та, з метою вивчення впливу замісника при SO₂-групі на спектральні властивості координаційних сполук, проведено їх порівняльний аналіз з отриманими раніше металокомплексами на основі диметил-*p*-толуїлсульфоніламідифосфату (HL²) [1]:

HL¹HL²

Об'єкти та методи дослідження. Синтез комплексів Na[Ln(L¹)₄]. Диметил-*p*-нітрофенілсульфоніламідифосфат (HL¹) та його натрієву сіль (NaL¹) отримано і ідентифіковано згідно з [2, 3]. Як вихідні речовини для синтезу координаційних сполук використовували натрієву сіль ліганду, відповідні кристалогідрати нітратів лантаноїдів(III) та ортоетилформіат (ОЕФ) (в еквімолярному до кристалізаційної води співвідношенні) як дегідратуючий агент. Синтез комплексів проводили за реакцією обміну в ізопропанольно-ацетоновому розчині за наступною схемою:



де $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Yb}$ та Lu .

Наважку $1 \cdot 10^{-3}$ моль гідратованого нітрату лантаноїду розчиняли у 10 мл ацетону в присутності розрахованої кількості ОЕФ. Розчин перемішували при температурі кипіння до повного розчинення солі P3E, потім доливали його до розчину $4 \cdot 10^{-3}$ моль NaL¹ в 10 мл ацетону. Реакційну суміш продовжували перемішувати при нагріванні протягом 20 хв, охолоджували до кімнатної температури та відфільтровували осад NaNO₃. До фільтрату додавали 10 мл ізопропілового спирту і залишали на кристалізацію в ексікаторі над CaCl₂. Отримані розчини повільно випаровувались до об'єму ~ 1 мл, після чого спостерігали утворення кристалів, які відфільтровували, промивали невеликою кількістю холодного абсолютного ізопропілового спирту та висушували на повітрі. Вихід складав 85–90%. Отримані комплекси є кристалічними речовинами, стійкими на повітрі протягом тривалого часу та слабо забарвленими в кольори відповідних акваіонів Ln(III). Вони добре розчинні у метиловому та етиловому спиртах, ацетоні, гірше в ізопропіловому спирті і практично нерозчинні в неполярних апротонних розчинниках.

Аналіз і фізико-хімічні методи дослідження. За результатами трилонометричного титрування на метал

склад синтезованих сполук відповідає формулі Na[Ln(L¹)₄]. Метод ІЧ спектроскопії використовували для попереднього аналізу способу координації ліганду. ІЧ спектри у діапазоні 400–4000 см⁻¹ реєстрували при кімнатній температурі за допомогою спектрометра FT-IR Spectrum BX-II, Perkin-Elmer Spectrum (зразки у вигляді таблеток з KBr). Зйомку спектрів ЯМР ¹H у DMSO-*d*₆ (TMC внутрішній стандарт) здійснювали на імпульсному радіоспектрометрі Varian Mercury-400 з робочою частотою 400 МГц при кімнатній температурі. Електронні спектри поглинання розчинів координаційних сполук у діапазоні 320–800 нм реєстрували за допомогою спектрофотометра MDR-23 "ЛОМО", адаптованого для IBM PC при кімнатній температурі з використанням абсолютизованих органічних розчинників. Електронні спектри дифузного відбиття кристалічних зразків реєстрували на спектрометрі SPECORD M-40 при кімнатній температурі в такому ж діапазоні довжин хвиль.

Результати та їхнє обговорення. ІЧ спектроскопія. В табл. 1 наведено значення деяких смуг поглинання в ІЧ спектрах синтезованих сполук. Віднесення положення смуг валентного коливання фосфорильної та сульфонільної групи було зроблено на підставі порівняння з отриманими раніше даними для координаційних сполук з лігандами такого типу [4]. Широка смуга поглинання в спектрі HL¹ в області 2960 см⁻¹ відображає коливання N-H груп. Причому спостерігається її зміщення у низькочастотну ділянку порівняно з HL² ($\nu(\text{NH}) = 2967 \text{ см}^{-1}$), що, можливо, пов'язано зі збільшенням кислотності HL¹ при заміні донорного метильного замісника в фенільному фрагменті на акцепторний – NO₂. Також при переході від HL² до HL¹ спостерігається зсув смуг поглинання $\nu(\text{SO}_2)$ і $\nu(\text{P=O})$ у високочастотну ділянку приблизно на 10 см⁻¹, що може додатково свідчити про підвищення кратності відповідних зв'язків внаслідок акцепторної дії нітро-замісника.

Таблиця 1

Положення основних смуг поглинання в ІЧ спектрах синтезованих сполук (см ⁻¹)				
Сполука	$\nu(\text{NH})$	$\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$	$\nu(\text{P=O})$	$\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$
HL ¹	2960	1351	1246	1178
NaL ¹	–	1271	1214	1139
Na[Ln(L ¹) ₄]:				
La	–	1253	1168	1129
Nd	–	1254	1166	1129
Yb	–	1262	1179	1129
Eu	–	1255	1170	1128
Lu	–	1254	1169	1129

У комплексних сполуках смуга поглинання $\nu(\text{N-H})$ відсутня, що свідчить про входження ліганду HL^1 в координаційну сферу іону лантаноїду в ацидо формі.

При переході сульфамідних лігандів у ацидо форму та при подальшій координації, подібно β -дикетонам, в хелатному OSNPO вузлі виникає π -спряження і кратність зв'язків P=O та S=O зменшується, що призводить до зниження відповідних частот коливань і є основним критерієм координації лігандів. При переході від HL^1 до NaL^1 зсув валентних коливань в низькочастотну ділянку становить 46 см^{-1} для S=O групи і 32 см^{-1} для P=O групи, а при порівнянні ІЧ спектрів NaL^1 та отриманих комплексів було зроблено висновок про координацію ліганду через атоми оксигену сульфонільної та фосфорильної груп: $\Delta\nu(\text{SO}_2) = 10\text{--}20 \text{ см}^{-1}$ та $\Delta\nu(\text{PO}) = 35\text{--}50 \text{ см}^{-1}$. Інші смуги поглинання в ІЧ спектрах синтезованих сполук не є інформативними, тому їх значення не наводяться. Щоб підтвердити будову отриманих комплексів були проведені інші дослідження.

ЯМР спектроскопія. Було вивчено та здійснено порівняння ^1H ЯМР спектрів вільних лігандів HL^1 та HL^2 , їх натрієвих солей та відповідних діаманітних тетракіс-комплексів (табл. 2). У розчині DMSO-d_6 сигнали від

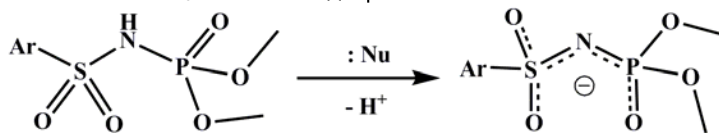
амідного протону за рахунок обмінних процесів уширюються і зафіксувати їх не вдається. У спектрах ПМР для HL^2 фіксується дублет (3,66 та 3,69 м.ч., 6H) від двох метоксигруп з константою спин-спінової взаємодії $^3J_{\text{P-H}} = 12 \text{ Гц}$ а для HL^1 – дублет при 3,62 і 3,65 м.ч. з $^3J_{\text{P-H}} = 12 \text{ Гц}$ [5].

Таблиця 2

Хімічні зсуви в спектрах ПМР для синтезованих сполук, м. ч.

Сполука	6H, OCH_3	2H, $\alpha\text{-H}$	2H, $\beta\text{-H}$	3H, CH_3
HL^1	3,62; 3,65	8,39; 8,41	8,14; 8,16	–
NaL^1	3,41; 3,44	8,20; 8,22	8,02; 8,04	–
$\text{Na}[\text{Lu}(\text{L}^1)_4]$	3,49; 3,52	8,24; 8,26	8,03; 8,05	–
HL^2	3,66; 3,69	7,80; 7,82	7,27; 7,29	2,41
NaL^2	3,35; 3,38	7,65; 7,67	7,18; 7,20	2,31
$\text{Na}[\text{La}(\text{L}^2)_4]$	3,44; 3,47	7,73; 7,75	7,15; 7,17	2,37

У ПМР спектрах NaL^2 та NaL^1 сигнали від метоксигруп зсуваються у сильне поле (табл. 2) порівняно зі спектрами HL^2 та HL^1 відповідно. Такий зсув можна пояснити перерозподілом електронної густини в молекулі при її депротонуванні:



Для усіх розглянутих сполук в спектрах спостерігаються сигнали, характерні для протонів толуїльного та нітрофенільного замісників: дублети від α -протонів та β -протонів, а у випадку HL^2 також синглет від метильної групи. Як і очікувалося, ці сигнали також зсуваються у сильне поле при депротонуванні.

Цікаво, що при утворенні комплексів сигнали від α -протонів, протонів метоксигруп та метильної групи (для L^2) зсуваються у слабке поле порівняно із ПМР-спектрами натрієвих солей, а значення сигналів від H_β практично не змінюються. Це, можливо, пов'язано зі зміною характеру зв'язку M-L від іонного до донорно-акцепторного.

Електронна спектроскопія. За допомогою спектральних характеристик можна з'ясувати та вивчати симетрію найближчого координаційного оточення комплексних сполук лантаноїдів [6]. На рис. 1 та 2 наведено електронні спектри дифузного відбиття координаційних сполук неодиму $\text{Na}[\text{Nd}(\text{L}^1)_4]$ і $\text{Na}[\text{Nd}(\text{L}^2)_4]$ та спектри поглинання розчинів комплексів в ацетоні та метанолі. Положення сигналів та співвідношення їх інтенсивності в області надчутливого переходу $^4I_{9/2} - ^4G_{5/2}$, $^2G_{7/2}$ свідчить про те, що найближче координаційне оточення центрального атома в розчинах не змінюється порівняно з кристалічними зразками. Такий вигляд тонкої структури надчутливого переходу є характерним для координаційного числа 8 атома неодиму.

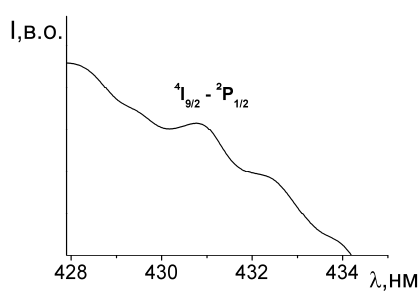
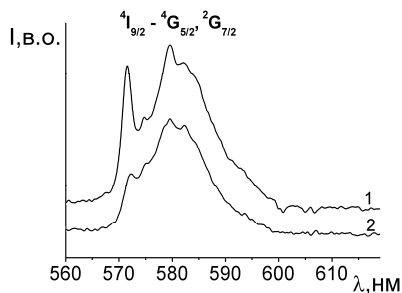


Рис. 1. Електронні спектри поглинання ацетонового (1) та метанольного (2) розчинів комплексу $\text{Na}[\text{Nd}(\text{L}^1)_4]$ в області $^4I_{9/2} - ^4G_{5/2}$, $^2G_{7/2}$ (а). Електронний спектр дифузного відбиття комплексу $\text{Na}[\text{Nd}(\text{L}^1)_4]$ в області переходу $^4I_{9/2} - ^2P_{1/2}$ (б)

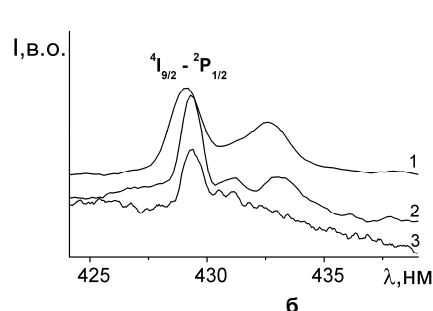
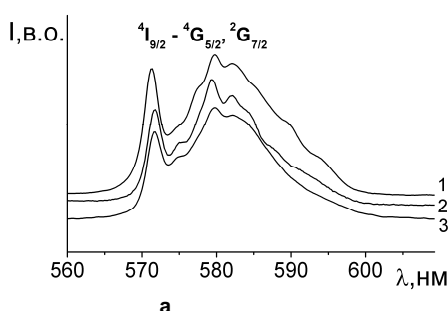


Рис. 2. Електронні спектри дифузного відбиття (1) та поглинання розчинів комплексу $\text{Na}[\text{Nd}(\text{L}^2)_4]$ в метанолі (2) та ацетоні (3) в області переходів $^4I_{9/2} - ^4G_{5/2}$, $^2G_{7/2}$ (а) та $^4I_{9/2} - ^2P_{1/2}$ (б)

Терм основного стану неодиму $^4I_{9/2}$ є п'ятикратно виродженим у полі сферичної симетрії. Виродження знімається в полі лігандів і в електронних спектрах спостерігаються переходи з підрівнів терму основного стану на терм $^2P_{1/2}$. Перехід $^4I_{9/2} - ^2P_{1/2}$ в даних сполуках є синглетом і це свідчить про чистоту продукту, тобто існує тільки один центр адсорбції. Для комплексу $Na[Nd(L^1)_4]$ внаслідок наявності хромофорної NO_2 -групи в складі ліганду, в області 420–440 нм спостерігається накладання смуги від даної групи зі смугою f-f переходу неодиму $^4I_{9/2} - ^2P_{1/2}$ (рис. 16). Із спектрів сполук $Na[Nd(L^1)_4]$ і $Na[Nd(L^2)_4]$ в області надчутливих переходів видно, що центри ваги всіх мультиплетів у першому випадку зміщені в довгохвильову ділянку. Це свідчить про більшу ковалентну компоненту у взаємодії метал-ліганд для $Na[Nd(L^1)_4]$.

Оскільки до складу отриманих лігандів входять ароматичні замісники, що може сприяти більш ефективному накопиченню і трансферу енергії збуджуючого випромінювання на іон лантаноїду (III), а комплекси на їх основі є стабільними на повітрі та не містять молекул води в координаційній сфері, вони можуть знайти використання як перспективні люмінесцентні матеріали. Тому планується провести люмінесцентні дослідження синтезованих координаційних сполук.

Висновки. Синтезовано і досліджено спектральні властивості координаційних сполук лантаноїдів на основі диметил-п-нітрофенілсульфоніламідодифосфату. На підставі сукупності даних ІЧ, ЯМР та електронної спект-

роскопії зроблено висновок про бідентатний спосіб координації лігандів та координаційне оточення центрального атому. Проведено порівняльний аналіз спектральних характеристик координаційних сполук з відповідними характеристиками отриманих раніше комплексів з диметил-п-толуїлсульфоніламідодифосфатом.

Робота виконана за підтримки бюджетної програми 2201250 "Навчання, стажування, підвищення кваліфікації студентів, аспірантів, науково-педагогічних та педагогічних працівників за кордоном".

Список використаних джерел

1. Синтез та дослідження тетракіс-комплексів лантаноїдів з диметил-п-толуїлсульфоніламідодифосфатом / Крачко Т., Труш В., Слива Т. та ін. // Вісник КНУ ім. Т. Шевченка. – 2010. – Т. 48. – С. 36–38.
2. Кирсанов А.В. Эфиры арилсульфонимидофосфорных кислот / А.В. Кирсанов, В.И. Шевченко // Журн. Общ. Химии. – 1954. – Т. 24. – С. 474–484.
3. Левченко Е.С. Реакция пятихлористого фосфора с N-хлорпроизводными арилсульфамидов / Е.С. Левченко, А.В. Кирсанов // Журн. Общ. Химии. – 1959. – Т. 29. – С. 1813.
4. Синтез та встановлення будови нового класу лігандів фосфорильованих арилсульфоніамідів / В.В. Скопенко, О.В. Мороз, В.О. Труш та ін. // Доповіді НАН України. – 2008. – № 10. – С. 160–165.
5. Амиханов В.М. Свойства и строение диметилевого эфира трихлороацетиламидофосфорной кислоты / В.М. Амиханов, В.А. Труш // Журн. общ. химии. – 1995. – 65. – С. 1120–1124.
6. Gawryszewska P. Photophysics and structure of selected lanthanide compounds / P. Gawryszewska, J. Sokolnicki, J. Legendziewicz // Coord. Chem. Rev. – 2005. – Vol. 249. – P. 2489–2509.

Надійшла до редколегії 17.06.13

Т. Крачко, студ., В. Труш, канд. хим. наук., Е. Зновьяк, канд. хим. наук., Т. Слива, канд. хим. наук., КНУ имени Тараса Шевченко, Киев

КОМПЛЕКСЫ ЛАНТАНОИДОВ(III) НА ОСНОВЕ ФОСФОРИЛИРОВАННЫХ СУЛЬФАМИДОВ: СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Синтезировано ряд комплексов лантаноидов(III) состава $Na[Ln(L^1)_4]$, где $Ln = La, Nd, Eu, Yb, Lu$; $HL^1 = p-NO_2(C_6H_4)S(O)_2N(H)P(O)(OCH_3)_2$. На основании ИК и ЯМР спектроскопических исследований и анализа электронных спектров диффузного отражения и поглощения комплексов сделан вывод о бидентатной координации L^1 - через атомы кислорода фосфорильной и сульфонильной групп. Проведен сравнительный анализ спектральных характеристик синтезированных комплексов и ранее исследованных комплексов $Na[Ln(L^2)_4]$, где $HL^2 = p-CH_3(C_6H_4)S(O)_2N(H)P(O)(OCH_3)_2$.

Ключевые слова: лантаноиды, координационные соединения, электронная спектроскопия.

T. Krachko, stud., V. Trush, PhD, K. Znoviyak, PhD, T. Sliva, PhD.
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

COMPLEXES OF LANTHANIDES(III) BASED ON PHOSPHORYLATED SULFAMIDES: SYNTHESIS AND SPECTRAL INVESTIGATIONS

New complexes with formula $Na[Ln(L^1)_4]$, $Ln = La, Nd, Eu, Yb, Lu$; $HL^1 = p-NO_2(C_6H_4)S(O)_2N(H)P(O)(OCH_3)_2$, were synthesized. Based on the analysis of IR-, NMR spectroscopy data, electronic absorption and diffuse reflection spectra the bidentate coordination mode of L^1 via the oxygens of phosphoryl and sulphonyl groups was found. A comparative analysis of the spectral characteristics of the synthesized complexes and previously investigated complexes with general formula $Na[Ln(L^2)_4]$, $HL^2 = p-CH_3(C_6H_4)S(O)_2N(H)P(O)(OCH_3)_2$, was performed.

Key words: lanthanides, coordination compounds, electronic spectroscopy.

УДК 541.49+546.56+547.792

О. Казаков-Кравченко, студ., Д. Хоменко, канд. хим. наук, Р. Дорошук, канд. хим. наук, КНУ имени Тараса Шевченка, Київ

СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ БІАДЕРНИХ КОМПЛЕКСІВ КУПРУМУ(II) НА ОСНОВІ ПОХІДНИХ 3-(2-ПІРИДИЛ)-1,2,4-ТРИАЗОЛУ

Синтезовано три нових ліганди похідних 3-(2-піридил)-1,2,4-триазолу. На їх основі отримано біадерні комплекси $Cu(II)$. Структури цих комплексів в кристалічному стані підтверджено методом РСА.

Ключові слова: комплекси міді, триазол.

Вступ. Значна кількість біологічних процесів проходить за участі металовмісних протеїнів. Наприклад, активний центр катехолоксидази містить два іони міді. Також іони перехідних металів виступають кофакторами протеїнів. Біадерні комплекси міді на основі похідних 3-(2-піридил)-1,2,4-триазолу є досить цікавими сполуками, як з точки зору координаційної хімії, так і з точки зору біохімії. Такі комплекси привертають головну увагу тим, що вони можуть бути використані як штучні нуклеази [1–2].

Порівняно з одноядерними комплексами, біадерні комплекси міді мають більш високу активність у процесах реплікації ДНК [3]. Похідні 3-(2-піридил)-1,2,4-триазолу, які містять в 5-му положенні азолу замісник, здатний до утворення шестичленного метало циклу, схильні до утворення біадерних комплексів з іонами Cu^{2+} [4–5]. Тому було синтезовано ряд лігандів, що задовольняли б вищезгаданим умовам (рис. 1).

Об'єкти і методи досліджень. В основу синтезу похідних 3-(2-піридил)-1,2,4-триазолу покладена здатність

© Казаков-Кравченко О., Хоменко Д., Дорошук Р., 2013

імідоефірів карбонових кислот ацилювати гідразиди, з подальшою внутрішньою циклізацією в 1,2,4-триазол.

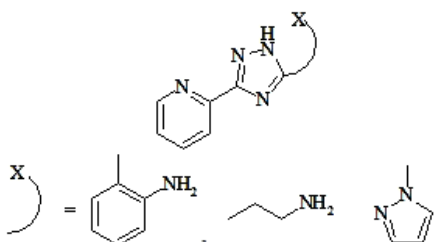


Рис. 1. Схематичне зображення отриманих лігандів похідних 3-(2-піридил)-1,2,4-триазолу

Синтез HL^1 здійснювали за схемою, наведеною на рис. 2: 5 г (0,05 моль) 2-ціанопіридину розчинили у 50 мл метанолу і додали 0,23 г (0,01 моль) подрібненого Na. До утвореного імідоефіру додали 6,8 г (0,045 моль) гідразиду. Суміш кип'ятили 5 годин, без доступу вологи, з обереним холодильником. Після охолодження суміші, випали світло-жовті кристали (1), які відфільтрували, промили метанолом і висушили. Суху речовину нагріли до повного її розплавлення. Після охолодження розплаву долили 150 мл води і додали 2 г (0,05 моль) NaOH. Утворений осад відфільтрували. До фільтрата прилили HCl, утворився осад. Осад відфільтрували і перекристалізували з ацетонітрилу. Отримали дрібнокристалічний продукт (2) білого кольору (2,5 г, вихід 47%).

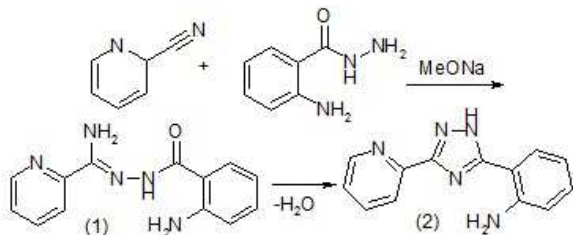


Рис. 2. Схема синтезу HL^1

Синтез HL^2 (рис. 3): β-фталімідопропіонітрил (1) отримували за описаною методикою [6]. Імідоефір (2), одержаний продуванням в нітрил газоподібного HCl, розчиняли у 100 мл метанолу, до розчину додавали 13,6 г (0,01 моль) гідразиду піколінової кислоти. Суміш кип'ятили впродовж 7 годин. Після охолодження, утворювалися світло-сірі кристали (3), які відфільтровували, промивали метанолом і висушували. Суху речовину (3) нагрівали до повного її розплавлення. Охолоджений розплав перекристалізували з ДМФА. Отримали білі кристали (4). Для зняття фталевого захисту використовували гідразин гідрат. Вихід становив 9,5 г (68%).

Синтез HL^3 (рис. 4): Першою стадією синтезу було алкілювання піразолу метил хлорацетатом [7]. Далі одержували гідразид (2), який ацилювали з імідоефіром (1). У даному синтезі сполука зациклізувалась *in situ*. Наважку 3,328 г (0,032 моль) 2-ціанопіридину розчиняли у 50 мл метанолу і додавали 0,74 г (0,032 моль) подрібненого Na. До утвореного імідоефіру додавали 4 г (0,028 моль) гідразиду. Суміш кип'ятили протягом 8 годин без доступу вологи, з обереним холодильником, упарювали, доливали 150 мл води і 1,85 мл (0,032 моль) оцтової кислоти. Білі кристали (3), що утворилися, відфільтровували, промивали водою і висушували. Вихід становив 2 г (64%).

Синтез комплексу $[Cu_2(L^1)_2(MeOH)_2(NO_3)_2]$: наважку HL^1 масою 0,237 г (0,001 моль) і наважку $Cu(NO_3)_2 \cdot 5H_2O$ масою 0,139 г (0,0005 моль) розчиняли у метанолі при нагріванні. Нагрітий до кипіння розчин ліганду доливали до розчину солі металу. Через деякий час після змішування розчинів утворювалися зелені кристали, які відфільтро-

ували, промивали метанолом і сушили. Вихід 0,3465 г (87%). $CHN_{теор.}$ C(37,55%) H(3,68%) N(25,54%); $CHN_{практ.}$ C(41,57%) H(3,542%) N(21,00%).

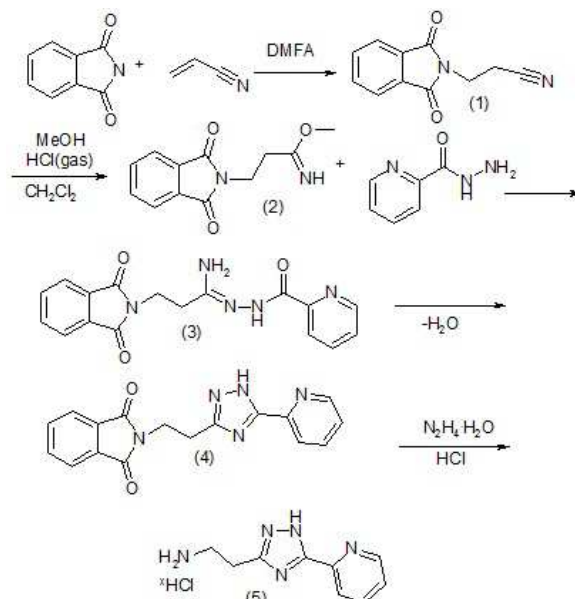


Рис. 3. Схема синтезу HL^2

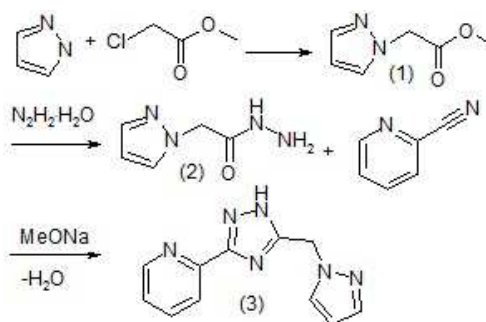


Рис. 4. Схема синтезу HL^3

Синтез $Cu_2(L^2)_2(MeOH)_4(NO_3)_2$: наважку HL^2 масою 0,2275 г (0,001 моль) розчиняли в метанолі при нагріванні і додавали 0,14 мл триетиламіну для нейтралізації гідрохлориду. Наважку $Cu(NO_3)_2 \cdot 5H_2O$ масою 0,139 г (0,0005 моль) розчиняли в метанолі при нагріванні. Нагрітий до кипіння розчин ліганду доливали до розчину солі металу. Через деякий час утворювалися сині кристали. Одержані кристали відфільтровували, промивали метанолом і сушили. Вихід 0,327 г (73%). $CHN_{теор.}$ C(34,87%) H(5,05%) N(22,18%); $CHN_{практ.}$ C(33,76%) H(4,338%) N(23,83%).

Синтез $[Cu_2(L^3)_2(NO_3)_2]$: наважку HL^3 масою 0,226 г (0,001 моль) і наважку $Cu(NO_3)_2 \cdot 5H_2O$ масою 0,139 г (0,0005 моль) розчиняли в метанолі при нагріванні. Нагрітий до кипіння розчин ліганду доливали до розчину солі металу. Через деякий час утворювалися сині кристали, які відфільтровували, промивали метанолом і сушили. Вихід 0,334 г (77%). $CHN_{теор.}$ C(37,56%) H(2,87%) N(27,87%); $CHN_{практ.}$ C(38,35%) H(2,871%) N(27,23%).

ІЧ-спектроскопічне дослідження синтезованих сполук проводилося на приладі "Spektrum BX Perkin Elmer" в діапазоні 400–4000 cm^{-1} з використанням таблеток KBr. ЯМР-спектри отриманих сполук отримано за допомогою приладу "Mercury 400" (Varian). Як розчинники було використано $DMSO-d_6$ і $CDCl_3$. Кристалічна та молекулярна будова комплексів була досліджена рентгено-структурним аналізом.

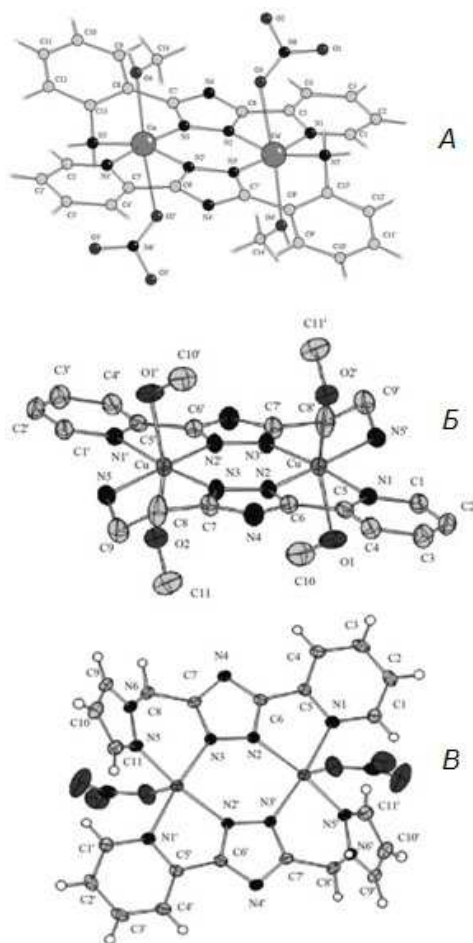


Рис. 5. Молекулярна будова комплексів $[\text{Cu}_2(\text{L}^1)_2(\text{MeOH})_2](\text{NO}_3)_2$ (А); $[\text{Cu}_2(\text{L}^2)_2(\text{MeOH})_4](\text{NO}_3)_2$ (Б); $[\text{Cu}_2(\text{L}^3)_2](\text{NO}_3)_2$ (В)

Результати та їхнє обговорення. У кристалічному стані комплекси є центросиметричними димерами (рис. 5 А,Б,В). Координаційні поліедри атомів купруму представляють собою викривлені октаедри утворені двома молекулами (L) в екваторіальних положеннях, та доповнені молекулами розчинника або аніонами в аксіальних. При цьому аксіальні зв'язки суттєво подовжені порівняно з екваторіальними. Координаційне число купруму 6 (А, Б) і 5 (В). Координація йонами металів відбувається через азот піридинового кільця, N2 та N3 триазола, а також через азот який входить до складу замісника в п'ятому положенні. Кожен ліганд утворює п'яти- і шестичленний металоцикл з різними атомами купруму, відстань Cu ... Cu становить ~4 Å.

Висновки. Розроблено методики синтезу та синтезовано ліганди $[\text{Cu}_2(\text{L}^1)_2(\text{MeOH})_2](\text{NO}_3)_2$, $[\text{Cu}_2(\text{L}^2)_2(\text{MeOH})_4](\text{NO}_3)_2$, $[\text{Cu}_2(\text{L}^3)_2](\text{NO}_3)_2$. Синтезовано 3 нових біядерних комплекси та встановлено їх структуру.

Список використаних джерел

1. Verma S. Copper containing nucleus mimics: synthetic models and biochemical applications / S. Verma, S.G. Srivatsan, C. Madhavaiah // In Artificial nucleases, Marina A. Zenkova (Ed.). – Berlin, Heidelberg, Springer-Verlag, 2004. – P. 129–150.
2. A novel 1,2,4-triazole-based copper(II) complex: Synthesis, characterization, magnetic property and nuclease activity / Dong-Dong Li, Jin-Lei Tian, Wen Gu et al. // J. Inorg. Biochem. – 2010. – Vol. 104. – P. 171–179.
3. Syntheses, crystal structures, and oxidative DNA cleavage of some Cu(II) complexes of 5-amino-3-pyridin-2-yl-1,2,4-triazole / Ferrer S., Ballesteros R., Sambartolomé A. et al. // J. Inorg. Biochem. – 2004. – Vol. 98. – P. 1436–1446.
4. Координационные соединения меди(II) на основе этилового эфира 5-(2-пиридил)-1,2,4-триазилоуксусной кислоты, их кристаллохимические характеристики и возможный механизм образования / Д.Н. Хоменко, Р.А. Дорошук, О.А. Егоров, Р.Д. Лампека // Укр. хим. журнал. – 2012. – 78, № 5/6. – С. 22–27.
5. Хоменко Д.Н. Синтез та будова координаційних сполук деяких d-металів з похідними α-триазилоліцтових кислот: автореф. дис. ... канд. хім. наук: 02.00.01 / Д. М. Хоменко; Київ. нац. ун-т ім. Т. Шевченка. – К., 2010. – 19 с.
6. Беккер Х. Органикум. В 2 т. / Х. Беккер – М: Мир, 2008. – Т. 1. – 504 с.
7. Джоуль Дж. Химия гетероциклических соединений / Дж. Джоуль, К. Миллс – М.: Мир, 2004. – 728 с.

Надійшла до редколегії 14.06.13

А. Казаков-Кравченко, студент, Д. Хоменко, канд. хім. наук, Р. Дорошук, канд. хім. наук, КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ БИЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ (II) НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ 3-(2-ПИРИДИЛ)-1,2,4-ТРИАЗОЛА

Статья посвящена синтезу, исследованию строения и свойств координационных соединений меди (II) с лигандами на основе производных 3-(2-пиридил)-1,2,4-триазола. Было синтезировано 3 лиганда и 3 новых комплекса меди (II) на их основе. Разработаны методики синтеза лигандов. Полученные соединения охарактеризованы с помощью рентгено-структурного анализа.

Ключевые слова: комплексы меди, триазол.

O. Kazakov-Kravchenko, student, D. Khomenko, PhD, R. Doroschuk, PhD., Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

SYNTHESIS AND INVESTIGATION BINUCLEAR COPPER (II) BASED ON DERIVATIVES 3-(2-PYRIDYL)-1,2,4-TRIAZOLE

Three new binuclear Cu(II) complexes of 3-(2-pyridyl)-1,2,4-triazole derivatives, have been synthesized and characterized by single crystal X-ray diffraction.

Key words: complexes of copper, triazole

УДК 547+546.712'742'562

О. Гавриленко, студ., Д. Хоменко, канд. хім. наук, Р. Дорошук, канд. хім. наук, КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУК УРАНІЛ-ІОНУ НА ОСНОВІ ПОХІДНИХ 3-(2-ГІДРОКСИФЕНІЛ)-1,2,4-ТРИАЗОЛУ

Синтезовано ряд координаційних сполук на основі похідних 3-(2-гідроксифеніл)-1,2,4-триазолу. Отримані сполуки досліджено методом ПІР-спектроскопії. На основі отриманих даних запропонована будова синтезованих комплексів.

Ключові слова: 1,2,4-триазол, депротонування, ураніл-іон.

Вступ. Уран та його сполуки широко використовуються у ядерній енергетиці, промисловості і виробництві. Основні напрямки досліджень базуються на можливості ви-

користання певних лігандів чи лігандних систем в "PUREX процесі" – так званому водно-екстракційному методі, який є основним для переробки ядерного палива. Нещодавно

© Гавриленко О., Хоменко Д., Дорошук Р., 2013

такі ліганди, як 2,6-біс(5-метил і бутил-1,2,4-триазол-3-іл)-піридин показали хороші екстракційні властивості [1]. З попередніх досліджень відомо, що похідні триазолу з кисневмісними замісниками (рис. 1, 2) здатні до утворення координаційних сполук з UO_2^{2+} [2–9].



Рис. 1. Дані рентгено-структурного аналізу для комплексу уранілу з похідним триазолу із двома кисневмісними замісниками

Тому метою нашої роботи була розробка нових методик синтезу лігандів похідних 3-(2-гідроксифеніл)-1,2,4-триазолу та комплексів на їх основі, які могли б знайти своє застосування для зв'язування ураніл-іонів із відходів виробництва та їх подальшої утилізації.



Рис. 2. Дані рентгено-структурного аналізу комплексу уранілу з похідним триазолу із одним кисневмісним замісником

Об'єкти і методи досліджень. Синтезовані лігандні системи можна умовно розділити на 3 типи: 1) O,N хелатуючі ліганди ($R=R_1$); 2) O,N,N ліганд, що за рахунок наявності аміногрупи здатен до утворення додаткового металоциклу ($R=R_2$); 3) O, N_x ,O лігандні системи, що здатні до утворення декількох хелатних металоциклів ($R=R_3, R_4$).

Синтез похідних 3-(2-гідроксифеніл)-1,2,4-триазолу проводився за наступними схемами (рис. 3), де вихідними сполуками були гідразид або імідоетер саліцилової кислоти.

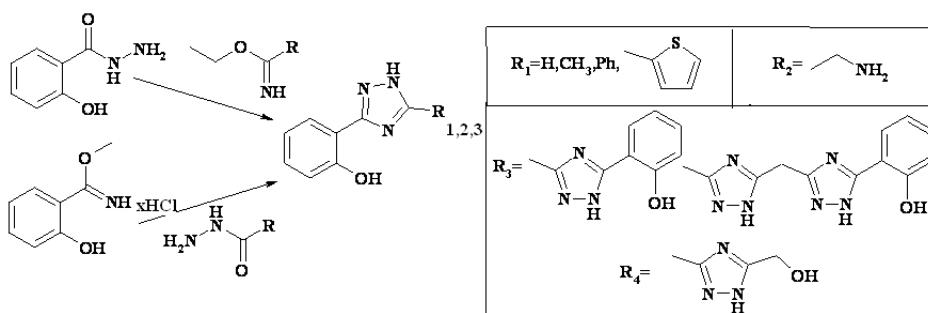
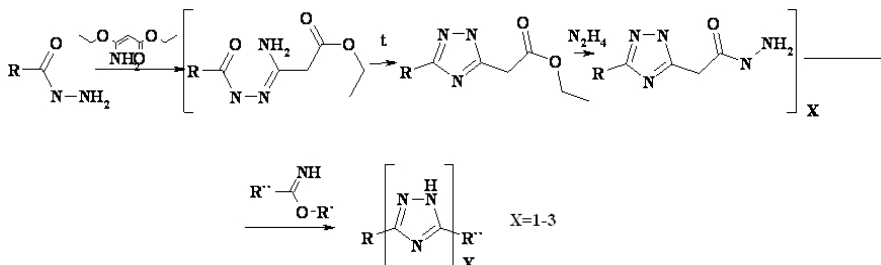
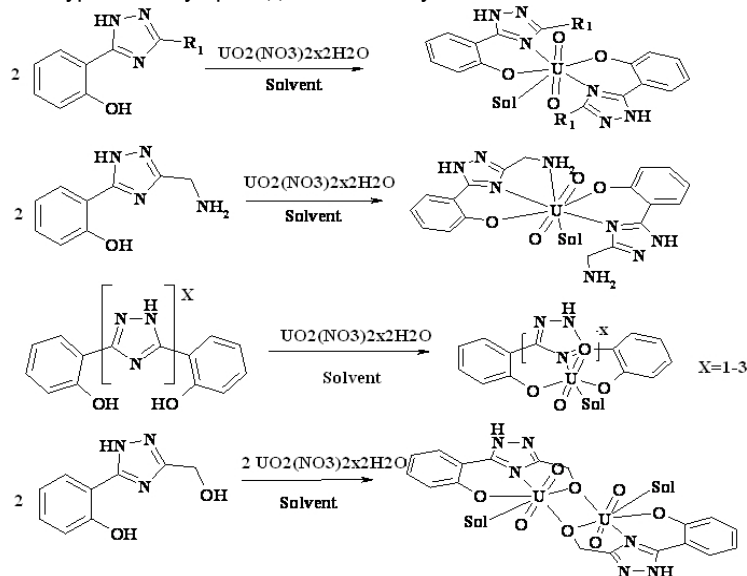


Рис. 3. Схеми синтезу похідних 3-(2-гідроксифеніл)-1,2,4-триазолу

Прикладом цієї реакції є синтез полідентатних O,N,O-лігандних систем:



Синтез комплексів на основі ураніл-йону проводився за наступними схемами:



ЯМР-спектри отриманих сполук були отримані за допомогою ЯМР-спектрометра "Mercury 400" (Varian). Як розчинники використовували DMSO-d_6 і CDCl_3 .

Результати та їхнє обговорення. ПМР-спектри всіх отриманих комплексів на основі 3-(2-гідроксифеніл)-1,2,4-триазолу мають деякі спільні риси. На відміну від лігандів у ПМР спектрах комплексів (рис. 4) спостерігається зникнення сигналу, що відповідає протону OH-групи гідроксифенільного кільця та слабкопольний зсув сигналу протонів триазольного кільця. Всі протони оксифенільного кільця, окрім того, що знаходиться в пара-положенні до гідроксиду, зазнають зсуву в слабке поле. Це можна побачити на прикладі комплексу на основі 3-(2-гідроксифеніл)-1,2,4-триазолу (рис. 4).

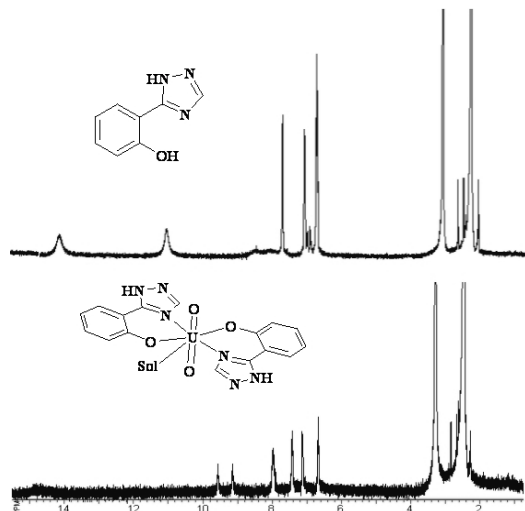


Рис. 4. Фрагменти ПМР-спектрів 3-(2-гідроксифеніл)-1,2,4-триазолу і комплексу на його основі

Для випадку, коли $R=R_2$ в спектрі комплексу спостерігається подвоєння сигналів всіх протонів. Це може бути зумовлено тим, що одна молекула ліганду координується тридентатно, а друга – бідентатно (рис. 5).

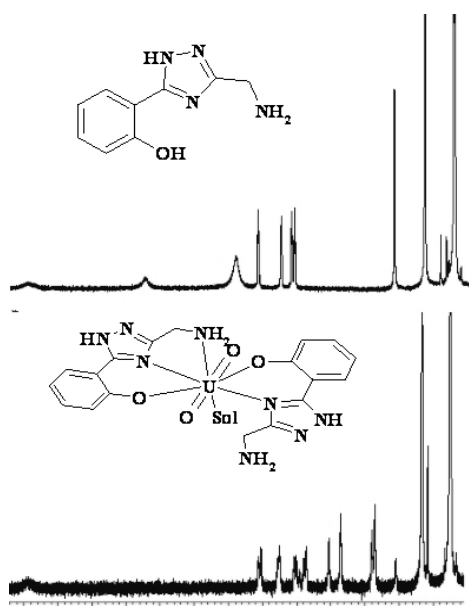


Рис. 5. Фрагменти ПМР-спектрів сполуки із $R=R_2$ і комплексу на його основі

Беручи до уваги спектри комплексів на основі лігандів з $R=R$ можна стверджувати, що в результаті комплексоутворення стабілізується певна конформація лігандів. Разом з тим ліганди утворюють декілька хелатних металоциклів із ураніл-іоном (рис. 6).

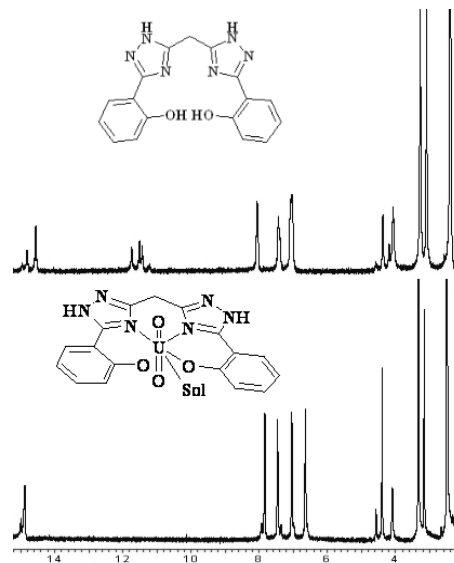


Рис. 6. Фрагменти ПМР-спектрів сполуки із $R=R_3$ і комплексу на його основі

Цікавою особливістю ПМР-спектру комплексу на основі ліганду з $R=R_4$ (рис. 7) є те, що протони метиленові групи зазнають слабкопольного зсуву. Це може бути зумовлено переходом електронної густини по системі сигма-зв'язків до атомів урану, що мають заряд U^{6+} .

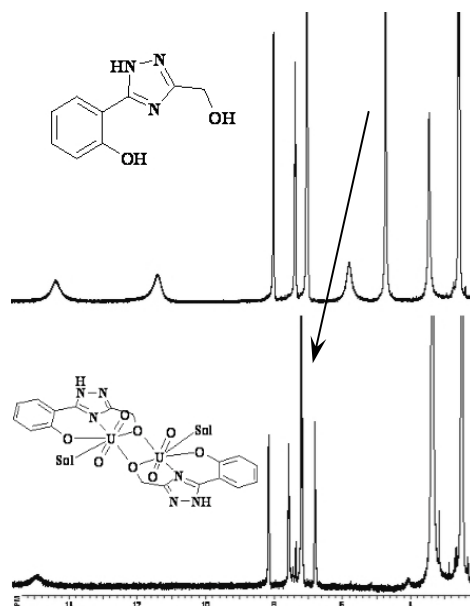


Рис. 7. Фрагменти ПМР-спектрів сполуки із $R=R_4$ і комплексу на його основі

За даними РСА було встановлено, що дана сполука є біадерним комплексом, в якому депротоновані спиртові залишки виконують місткову функцію (рис. 8).

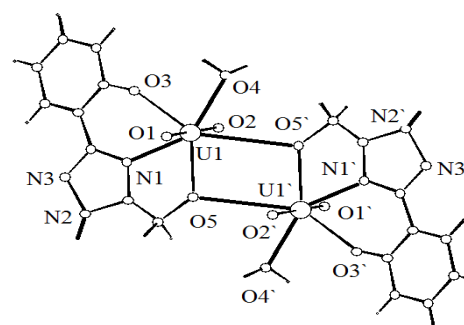


Рис. 8 Дані РСА біадерного комплексу уранілу

Висновки. Розроблено і вдосконалено методики синтезу лігандів. Досліджено отримання лігандних систем і відповідні їм комплекси методом ЯМР спектроскопії. Запропонована структура комплексних сполук на основі отриманих даних та результатів попередніх досліджень.

Список використаних джерел

1. Kolarik Z. Selective extraction of Am(III) over Eu(III) by 2,6-ditriazolyl- and 2,6-ditriazinylpyridines / Z. Kolarik, U. Müllich, F. Gassner // Solvent Extr. Ion Exch. – 1999. – 17. – P. 23–32.
2. Дорошук Р.О. Синтез та дослідження нових координаційних сполук ураніл-йону на основі 3-(2'-гідроксифеніл)-5-(2"-піридил)-1,2,4-триазолу / Р.О. Дорошук, Р.Д. Лампека, І.В. Распертова // Доповіді НАН України. – 2012. – №7 – С. 139-143.
3. I. Rasperтова, R. Doroschuk, R. Lampeka; Bis(methanol-κO)dioxido[3,3'-(1H-1,2,4-triazole-3,5-diyl)diphenolato-κ³O,N⁴,O']uranium(VI) methanol monosolvate // Acta Crystallogr., Sect. C. – 2012. – 68. – P. m61–m63.

О. Гавриленко, студент, Д. Хоменко, канд. хим. наук, Р. Дорошук, канд. хим. наук, КНУ имени Тараса Шевченко, Киев

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ УРАНИЛ-ИОНА НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ 3-(2-ГИДРОКСИФЕНИЛ)-1,2,4-ТРИАЗОЛА

Статья посвящена синтезу, исследованию строения и свойства координационных соединений уранил-иона с лигандами на основе производных 3-(2-гидроксифенил)-1,2,4-триазола. Было синтезировано 8 лигандов и 8 новых комплексов уранил-иона на их основе. Полученные соединения исследованы с помощью РСА и ПМР-спектроскопии. Исходя из экспериментальных данных были сделаны выводы о координационно-химических свойствах лигандов. На основе данных ПМР-спектроскопии были предложены строения координационных соединений.

Ключевые слова: 1,2,4-триазол, депротонирование, уранил-ион.

O. Gavrylenko, Student, D. Khomenko, PhD, R. Doroschuk, PhD, Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

SYNTHESIS AND STUDY OF URANILE COORDINATION COMPOUNDS WITH DERIVATIVES OF 3-(2-HYDROXYPHENYL)-1,2,4-TRIAZOLE

Several complex compounds based on derivatives of 3-(2-hydroxyphenyl)-1,2,4-triazole were synthesized. Obtained compounds were studied by means of NMR-spectroscopy. The structure of synthesized complexes were offered according to the results.

Keywords: 1,2,4-Triazole, deprotonation, uranile.

УДК 547+546.712'742'562

Б. Захарченко, студ., Д. Хоменко, канд. хим. наук, Р. Дорошук, канд. хим. наук, КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУК ПАЛАДІЮ(II) НА ОСНОВІ 3-(2-ПІРИДИЛ)-1,2,4-ТРИАЗОЛІВМІСНИХ ЛІГАНДІВ

Синтезовано ряд лігандів на основі 3-(2-піридил)-1,2,4-триазолу та їх координаційні сполуки з палладієм(II) в мольних співвідношеннях метал-ліганд 1:1 та 1:2. Встановлено вплив замісників на координаційно-хімічну поведінку лігандів. Отримані сполуки було досліджено за допомогою ІЧ- та ЯМР-спектроскопії.

Ключові слова: 1,2,4-триазол, депротонування, паладій.

Вступ. Значний інтерес, що проявляється в даний час до хімії гетероциклічних сполук і, зокрема, до похідних 1,2,4-триазолів спричинений своєрідністю будови і властивостями цих азолів. Вивчення координаційних сполук цього класу є досить перспективним напрямком роботи, оскільки наслідком комплексоутворення може бути зміна фізіологічної активності, як неорганічних солей, так і гетероциклічних лігандів [1].

Відомо, що плоско-квадратні комплекси паладію(II) здатні проявляти антимікробні, ативірусні та протипухлинні властивості, тобто можуть слугувати аналогами цисплатини [2], але через свою лабільність та високу швидкість гідратації використання сполук паладію(II) суттєво обмежується [3–4]. Тому актуальним є синтез термодинамічно та кінетично-інертних комплексів Pd(II) з лігандами, що мають гідрофобні залишки. Таким умовам відповідають похідні 3-(2-піридил)-1,2,4-триазолу, оскільки по-перше: вони здатні до хелатоутворення, що сприяє отриманню стабільних комплексів; по-друге: шляхом різних хімічних перетворень можна варіювати замісники в потрібному положенні; по-третє: піридинові та триазольні фрагменти є хорошими хромофорами, а отже можуть бути ідентифіковані за допомогою фотометричних методів досліджень.

4. Джоуль Дж. Химия гетероциклических соединений / Дж. Джоуль, К. Миллс – М.: Мир, 2004. – 728 с.

5. Джилкрист Т. Химия гетероциклических соединений / Т. Джилкрист – М.: Мир, 1996. – 464 с.

6. Бартон Д. Общая органическая химия / Д. Бартон, У.Д. Оллис. – М.: Химия, 1985. – Т. 8. – 750 с.

7. Syntheses, structures and thermal stabilities of four complexes with 4-amino-3,5-bis(3-pyridyl)-1,2,4-triazole ligand / Jing-jing Liu, Xiang He, Min Shao, Ming-Xing Li // J. Mol. Struct. – 2008. – 891. – P. 50–57.

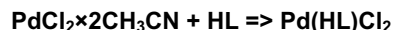
8. In Situ Solvothermal Generation of 1,2,4-Triazoles and Related Compounds from Organonitrile and Hydrazine Hydrate: A Mechanism Study / L. Cheng, W.X. Zhang, B.H. Ye et al. // Inorg. Chem. – 2007. – 46. – P. 1135–1143.

9. Яковлев И.П. Взаимодействие 1,3-оксазин-4,6-дионов и их производных с замещенными гидразинами / И.П. Яковлев, Т.Л. Семакова, А.В. Препьялов, В.Э. Захс // Журн. орг. химии. – 1998. – Т. 68, № 2. – С. 324–327.

Надійшла до редколегії 14.06.13

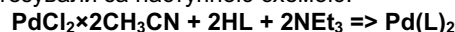
Об'єкти і методи досліджень. Похідні 3-(2-піридил)-1,2,4-триазолу було синтезовано за наведеною схемою, що базується на ацилюванні гідразиду імідоестером з подальшою циклізацією отриманих продуктів (рис. 1) [5–6].

Синтез координаційних сполук паладію(II) мольного складу метал-ліганд 1:1 проводився за наступною схемою:



Розчин ліганду HL (1 ммоль) в 5 мл CH_3CN приливали до розчину $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ (0,259 г, 1 ммоль) в 5 мл CH_3CN . Одержаний темно жовтий розчин залишали при кімнатній температурі на одну добу. Оранжевий осад, що утворився, відфільтровували та сушили на повітрі. Вихід комплексів складу $\text{Pd}(\text{HL})\text{Cl}_2$ становив 63–70%.

Комплекси в мольних співвідношеннях метал ліганд 1:2 синтезували за наступною схемою:



До суспензії $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ (0,13 г, 0,5 ммоль) в 15 мл CH_3CN додавали при нагріванні розчин HL (0,232 г, 1 ммоль) та еквимолярну кількість NEt_3 в 15 мл CH_3CN . Після чого випадав світло-зелений кристалічний осад. Осад відфільтровували та сушили на повітрі. Вихід комплексів складу $\text{Pd}(\text{L})_2$ становив 68–73%.

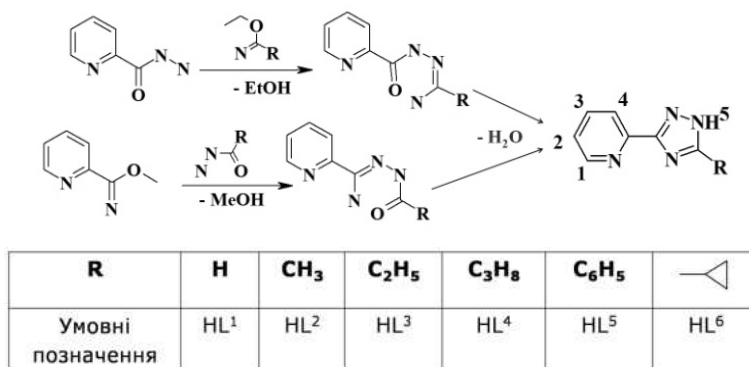


Рис. 1. Схема синтезу лігандів та їх умовні позначення

¹H-спектроскопічне дослідження синтезованих сполук проводилося на приладі "Spektrum BX Perkin Elmer" в діапазоні 400–4000 см⁻¹ з використанням таблеток KBr. ЯМР-спектри отриманих сполук були записані на приладі "Mercury 400" фірми Varian. Як розчинники були використані DMSO-d₆, CDCl₃. Елементний аналіз синтезованих сполук був виконаний на CHN-аналізаторі фірми "Carlo Erba".

Результати та їхнє обговорення. Однією з особливостей 1,2,4-триазолів є їх знаходження в декількох таутомерних формах, внаслідок чого в ПМР-спектрах спостерігається подвоєння або потроєння сигналів протонів відповідних сполук (рис. 2).

В ПМР-спектрах (рис. 3) отриманих сполук загального складу Pd(HL)Cl₂, порівняно з не координованим лігандом, не спостерігається подвоєння сигналів протонів, що свідчить про стабілізацію певної конформації за рахунок комплексоутворення. Слід відзначити, що внаслідок комплексоутворення протони піридинового та

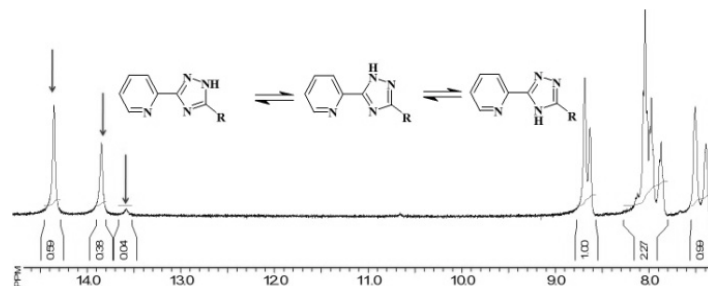
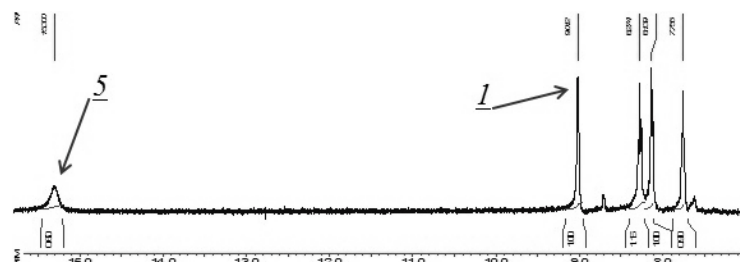
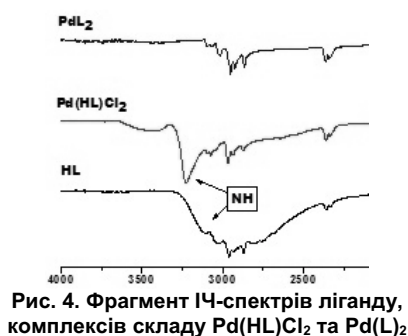
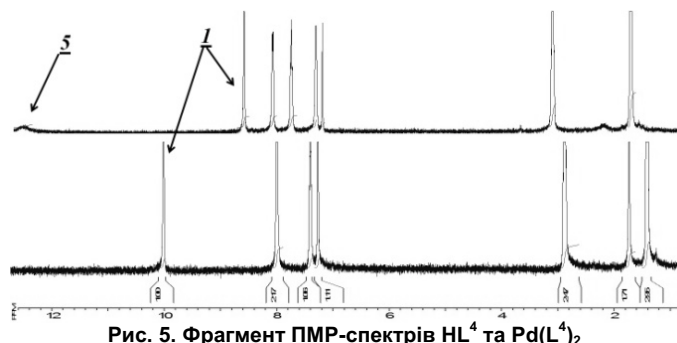
триазольного фрагментів зазнають слабкопольного зсуву, що пояснюється зменшенням електронної густини у відповідних гетероциклах.

Одним із наслідків стабілізації певної конформації лігандів є присутність в ¹H-спектрах комплексів (рис. 5) інтенсивної смуги в області близько 3380 см⁻¹, що відповідає валентним коливанням зв'язку N-H триазольного кільця.

Щодо сполук складу Pd(L)₂ то, як в ПМР-спектрах (рис. 4) так і в ¹H-спектрах (рис. 5) даних сполук не спостерігається сигналів від N-H протонів триазолу.

Цікавою особливістю ПМР-спектрів є суттєвий зсув ортопротону піридинового кільця в слабке поле (табл. 1). Це може бути зумовлено його близькістю до області від'ємної магнітної анізотропії, що утворена триазольним циклом другого ліганду [7–8].

З отриманих експериментальних даних ПМР-спектроскопії та CHN-аналізу (табл. 2) можна запропонувати наступну структуру комплексів PdL₂ та Pd(HL)Cl₂ (рис. 6)

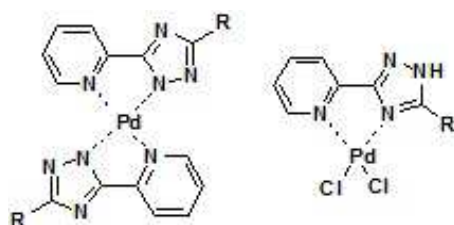
Рис. 2. Фрагмент ПМР-спектру сполуки HL⁶Рис. 3. Фрагмент ПМР-спектру комплексу складу Pd(HL⁶)Cl₂Рис. 4. Фрагмент ІЧ-спектрів ліганду, комплексів складу Pd(HL)Cl₂ та Pd(L)₂Рис. 5. Фрагмент ПМР-спектрів HL⁴ та Pd(L⁴)₂

Таблиця 1

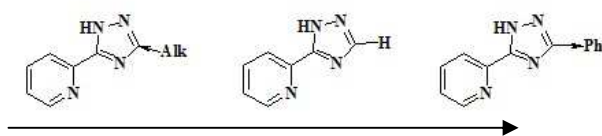
Хімічні зсуви сигналів протонів HL та комплексів паладію(II) на його основі, м.ч					
Сполука	1	2	3	4	5
HL	8,69	7,51	8,04	8,05	14,41
Pd(HL)Cl ₂	9,01	7,75	8,27	8,11	15,31
Pd(L) ₂	10,02	7,46	8,21	7,77	–

Таблиця 2

Дані CHN-аналізу комплексів складу Pd(HL)Cl ₂ та PdL ₂						
Комплекс	Теоретично розраховано			Знайдено		
	C, %	H, %	N, %	C, %	H, %	N, %
Pd(HL ²)Cl ₂	25,99	1,87	17,32	25,72	1,85	17,45
Pd(HL ³)Cl ₂	28,47	2,39	16,61	28,45	2,43	16,53
Pd(HL ⁴)Cl ₂	30,75	2,87	15,94	31,02	2,61	16,35
Pd(HL ⁵)Cl ₂	33,04	2,77	15,41	33,28	2,85	15,68
Pd(L ¹) ₂	42,39	2,54	28,25	42,51	2,45	28,51
Pd(L ²) ₂	45,24	3,32	26,38	45,32	3,41	26,45
Pd(L ³) ₂	47,74	4,01	24,75	47,59	4,12	24,82
Pd(L ⁴) ₂	49,89	4,56	23,29	49,95	4,61	23,35
Pd(L ⁵) ₂	56,75	3,28	20,49	56,75	3,28	20,49
Pd(L ⁶) ₂	50,38	3,81	23,51	50,52	3,69	23,74

Рис. 6. Запропонована структура комплексів складу PdL₂ та Pd(HL)Cl₂

В даній роботі нам не вдалося синтезувати координаційні сполуки Pd(HL¹)Cl₂ та Pd(HL⁵)Cl₂. Це можна пояснити тим, що кислотність триазольного протону змінюється внаслідок електронних ефектів в наступному ряду:



Висновки. Синтезовано та вдосконалено методики синтезу лігандів похідних 3(2-піридил)-1,2,4-триазолу та отримано 10 комплексних сполук паладію(II) на їх основі. Розроблено нові методики синтезу комплексів пала-

дію(II) в співвідношеннях M:L = 1:2. Також встановлено вплив замісника у 5-му положенні триазольного кільця на координаційну поведінку лігандів.

Список використаних джерел

- Butler R.N. Tetrazoles / R.N. Butler // Comprehensive Heterocycle Chemistry / K.T. Potts (ed.) – 1984. – Vol. 5. – P. 791–838.
- Study of the biological effects and DNA damage exerted by a new dipalladium-Hmtpo complex on human cancer cells / K. Akdi, R.A. Vilaplana, S. Kamah et al. // J. Inorg. Biochem. – 2002. – 90. – P. 51–60.
- Ethylenediamine palladium(II) complexes with pyridine and its derivatives: Synthesis, molecular structure and initial antitumor studies / G.H. Zhao, H.K. Lin, P. Yu et al. // J. Inorg. Biochem. – 1999. – 73. – P. 145–149.
- Synthesis, characterization, DNA binding and cytotoxic studies of some mixed ligand Pd(II) and Pt(II) complexes of diimine and amino acids / R. Mital, T.S. Srivastava, H.K. Parekh, M.P. Chitnis // J. Inorg. Biochem. – 1991. – 41. – P. 93–103.
- Джоуль Дж. Химия гетероциклических соединений / Дж. Джоуль, К. Миллс – М.: Мир, 2004. – 728 с.
- Potts K. T. 1:2:4-Triazoles. Part I. A synthesis of 3,5-disubstituted 1:2:4-triazoles / K. T. Potts // J. Chem. Soc. – 1954. – P. 3461–3463.
- Гюнтер Х. Введение в курс спектроскопии ЯМР / Х. Гюнтер – М.: Мир, 1984. – 478 с. 8. Воловенко Ю.М. Ядерный магнитный резонанс / Ю.М. Воловенко, О.В. Туров – Ірпінь: ВТФ "Перун", 2007. – 480 с.

Надійшла до редколегії 17.06.13

Б. Захарченко, студент, Д. Хоменко, канд. хим. наук, Р. Дорошук, канд. хим. наук, КНУ имени Тараса Шевченко, Киев

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПАЛЛАДИЯ (II) НА ОСНОВЕ 3-(2-ПИРИДИЛ)-1,2,4-ТРИАЗОЛ СОДЕРЖАЩИХ ЛИГАНДОВ

Статья посвящена синтезу, исследованию строения и свойств координационных соединений палладия (II) с лигандами на основе производных 3-(2-пиридил)-1,2,4-триазола. Двумя разными путями было синтезировано 6 лигандов и 10 новых комплексов палладия (II) на их основе. Разработана методика синтеза комплексов палладия в мольном соотношении M:L = 1:2. Полученные соединения охарактеризованы с помощью CHN-анализа, ИК- и ПМР-спектроскопии. На основе экспериментальных данных установлено влияние заместителя в 5-м положении триазольного фрагмента на координационно-химическое поведение лигандов.

Ключевые слова: 1,2,4-триазол; депротонирования; палладий.

B. Zakharchenko, Student, D. Khomenko, PhD, R. Doroschuk, PhD, Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

SYNTHESIS AND STUDY OF COORDINATION COMPOUNDS PALLADIUM (II) WITH DERIVATIVES 3-(2-PYRIDYL)-1,2,4-TRIAZOLE

We were synthesise ligands based on 3 (2-pyridyl)-1,2,4-triazole and their coordination compounds with palladium (II) in metal to ligand ratios 1:1 and 1:2. In compounds were determined the influence of substituents on coordination behavior of the ligands. Coordination compounds were studied by means of IR- and NMR-spectroscopy.

Key words: 1,2,4-Triazole, deprotonation, palladium.

УДК 543.544 – 414.7: 54.05 + 543.272.81

А. Трохимчук, д-р хім. наук,
КНУ імені Тараса Шевченка, Київ
Н. Гудима, канд. хім. наук,
Інститут біоколоїдної хімії ім. Ф. Д. Овчаренка НАН України, Київ
Р. Горда, пров. інженер,
КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

СИЛІКАГЕЛІ, ХІМІЧНО МОДИФІКОВАНІ ТІОСЕЧОВИННИМИ ТА АМІНОТІОФЕНОЛЬНИМИ ГРУПАМИ, ДЛЯ ВИЛУЧЕННЯ ТА ВИЗНАЧЕННЯ МІКРОКІЛЬКОСТЕЙ РТУТІ

Досліджено та встановлено оптимальні умови вилучення та концентрування мікрокількостей ртуті(II) на поверхні силікагелів, хімічно модифікованих тіосечовинними та амінотіофенольними групами. Показана можливість визначення мікрокількостей ртуті(II) у вигляді різнолігандного комплексу з тіокетоном Міхлера на поверхні досліджуваних сорбентів з використанням офісного сканера та комп'ютерних програм цифрової обробки зображень для числової оцінки інтенсивності забарвлення одержаних комплексних сполук.

Ключові слова: ртуть, концентрування, силікагелі.

При фоновому моніторингу водних екосистем визначення мікрокількостей ртуті залишається актуальною задачею, що пов'язано з її високою розповсюдженістю в об'єктах навколишнього середовища та найбільшою токсичністю порівняно з іншими важкими металами [1]. Сорбційне концентрування є одним із перспективних методів одночасного вилучення та визначення мікрокількостей ртуті. Висока вибірковість, простота та швидкість концентрування в поєднанні з інструментальними методами визначення безпосередньо в фазі сорбенту обумовлюють експресність аналізів та можливість їх проведення безпосередньо на місці відбору проби, що значно підвищує достовірність та точність результатів аналізу [2]. Найбільш селективними по відношенню до ртуті є сірко- та азот сірковмісні сорбенти [3].

В даній роботі представлено результати досліджень по вилученню мікрокількостей ртуті силікагелями, хімічно модифікованими тіосечовинними та амінотіофенольними групами та її визначенню в фазі сорбенту різними фізико-хімічними методами.

Експериментальна частина. В роботі були використані сорбенти на основі силікагелю (марки Silica gel 60 фірми Merck фракція 0,1-0,2 мм, питома поверхня 260 м²/г, середній діаметр пор 12 нм) з ковалентно закріпленими N-(4-меркаптофеніл)-N'-пропілсечовинними (МФПС), амінобензтіазолпропілними (АБТП) та пропілтіосечовинними (ТС) групами, синтезовані згідно [4, 5]. Також було використано сорбент тіосечовинний окиснений (ТССОх), одержаний окисненням розчином йоду пропілтіосечовинного сорбенту. Концентрацію прищеплених поверхневих груп визначали за допомогою гравіметричного елементного аналізу на сірку [6] та методом Севілла (метод алкаліметричного титрування для визначення тіолів) [7]. За результатами аналізів, концентрація МФПС-груп склала 0,087 ± 0,052, АБТП – 0,092 ± 0,023, ТС – 0,40 ± 0,05 та ТССОх – 0,24 ± 0,05 ммоль/г.

Вихідний розчин ртуті(II) (30,35 мг/см³) готували шляхом розчинення точної наважки металічної ртуті в концентрованій HNO₃. Точну концентрацію розчину Hg(II) встановлювали титриметрично по фіксанальному розчину KSCN [8]. Робочі розчини з меншими концентраціями готували розведенням вихідних розчинів 2 М HNO₃ та дистильованою водою. Водно-етанольний розчин тіокетону Міхлера (ТКМ) готували розчиненням його точної наважки при постійному перемішуванні в 96% спирт [9].

Рівноважну концентрацію ртуті в розчинах визначали фотометрично, використовуючи реакцію утворення забарвленого комплексу ртуті (II) з ТКМ [10], на колориметрі КФК-2 при 540 нм, $l = 1$ см. Градувальний графік лінійний в межах від 0,05 до 1 мкг/см³.

Спектри дифузного відбиття (СДВ) адсорбатів Hg(II) на досліджуваних сорбентах реєстрували за допомогою спектрофотометра UV-VIS SPECORD M 40.

Сканування забарвлених зразків з адсорбованою Hg(II) здійснювали з використанням офісного сканера HP Officejet 5610 All-in-One. Визначення кольориметричних характеристик одержаних зображень та перетворення кольорних координат виконували в графічному редакторі Adobe Photoshop CS3. Для цього в графічному редакторі виділяли овальну область на відсканованому зображенні зразка та, використовуючи команду в стрічці меню "фільтр" усереднювали значення координат кольору та зчитували середнє значення кожної кольориметричної характеристики. Дану послідовність виконували для кожного зразка кольорової шкали. Математичну обробку одержаних результатів здійснювали в редакторі OriginPro 7.5. Будували залежність координат кольору R, G та B від концентрації ртуті та знаходили апроксимуючу функцію для кожної залежності.

Дослідження процесів сорбції Hg(II) проводили в статичних, при постійній масі сорбенту 0,1 г та об'ємі 25 см³, та динамічних умовах, при постійній масі сорбенту 0,1 г та об'ємі водної фази від 25 до 500 см³. Сорбція в динамічному режимі проводилася без примусового прокачування, з використанням скляних колонок діаметром 50 мм із закріпленими на них насадками для автоматичних піпеток об'ємом 1 см³, які заповнювали сорбентом. Швидкість пропускання розчину становила 0,2 см³/хв. Після сорбції сорбент промивали 10 см³ дистильованої води та додавали 5 см³ 1·10⁻³ М водно-етанольного розчину ТКМ.

Необхідну кислотність та pH розчинів створювали додаванням 1 М розчинів HNO₃ та NaOH та контролювали pH-метром-мілівольтметром pH-150 MA.

Результати та їхнє обговорення. В статичному режимі ртуть(II) кількісно сорбується на ТСС та на 85% на ТССОх впродовж 5–10 хв при pH 3–8, при чому ступінь вилучення зростає зі збільшенням концентрації металу в розчині. Сорбція ртуті(II) на МФПС та АБТПС проходить за 20–30 хв та не перевищує 85% при pH 3–8. Природа кислоти (HNO₃, HCl) не впливає на ступінь сорбції ртуті(II). Ступінь вилучення Hg(II) не змінюється при її сорбції із 25–100 мл в статичному режимі. Дослідження сорбції ртуті(II) в динамічному режимі показали, що при швидкості пропускання розчину 0,35 мл/хв крізь колонку, яка містить 0,1 г ТСС чи ТССОх, збільшення об'єму від 25 до 250 мл не впливає на повноту її вилучення.

Сорбційна ємність за ртутью(II), визначена з горизонтальних ділянок ізотерм сорбції, склала: для ТСС – 0,130, ТССОх – 0,045, МФПС – 0,060 та АБТПС – 0,036 ммоль/г (рис. 1), відповідно. Таким чином, дане мольне співвідношення металу до прищепленого ліганду, при максималь-

ному заповненні поверхні сорбенту металом, відповідає утворенню на поверхні комплексів зі співвідношенням $M:L = 1:3, 1:5, 1:1,5$ та $1:2$. Утворення комплексів на поверхні досліджуваних сорбентів даного мольного складу можна пояснити наступним чином. Сорбція ртуті(II) на поверхні ТСС супроводжується її відновленням до одновалентного стану та наступною координацією по неокисненій тіосечовинній групі. Низьку сорбційну ємність ТССОх щодо іонів ртуті(II) можна пояснити меншою комплексоутворюючою здатністю дисульфідних груп порівняно з тіосечовинними, про що свідчить і вид ізотерми сорбції (рис. 1, крива 2). Окисно-відновні процеси проходять і при сорбції ртуті(II) на МФПСС, однак координація Hg(I) в даному випадку, ймовірно, відбувається по окисненню дисульфідних груп сорбенту, на що вказує і вид ізотерми сорбції (рис. 1, крива 3). Сорбція ртуті(II) на АБТПС відбувається по двох атомах сірки гетероциклу.

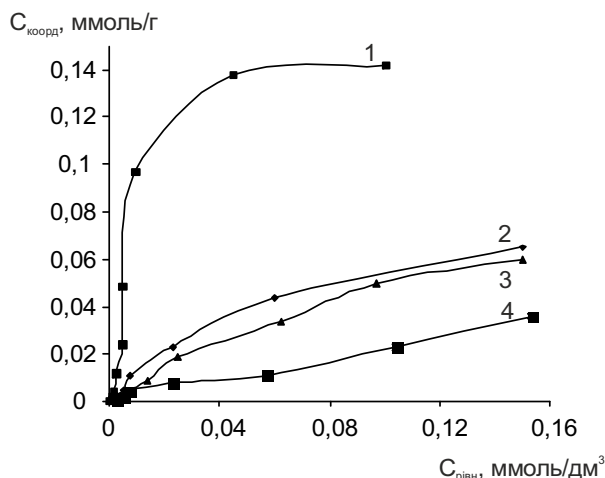


Рис. 1. Ізотерми сорбції Hg(II) на ТСС (1), ТССОх (2), МФПСС (3), та АБТПС (4). $M_{\text{сорб}} = 0,1 \text{ г}$, $V_{\text{р-ну}} = 25 \text{ см}^3$, $t_{\text{сорбції}} = 10 \text{ хв}$ (1, 2), 30 хв (3, 4), pH 3

При сорбції ртуті(II) на ТСС та ТССОх спостерігається забарвлення поверхні в жовтий колір. В СДВ при розкладанні на Гаусові складові можна виділити 4 максимуми: в області 260 та 290–314 нм, які відповідають поглинанню самого ліганду, перегин при 370 нм та незначний максимум при 435 нм. При збільшенні вмісту металу в фазі сорбентів в області 435 нм спостерігається збільшення інтенсивності, однак прямопропорційних залежностей не виявлено. Для МФПСС та АБТПС, крім смуг поглинання самих лігандів в УФ-області, виділено максимум при 600 нм в обох СДВ сорбентів та 362, 477 нм, відповідно, однак лінійної залежності збільшення інтенсивності, у вказаних областях, від концентрації металу на поверхні сорбенту також не спостерігається.

Для встановлення можливості вилучення ртуті(II) з природних вод було досліджено залежність ступеню вилучення від концентрації хлорид-іонів в розчині (табл. 1). Встановлено, що введення 10^6 -кратних кількостей Cl⁻ не впливає на ступінь вилучення металу ТСС та ТССОх. Таким чином, вищесказане дозволяє запропонувати дані сорбенти для концентрування ртуті(II) з природних вод різного сольового складу.

Таблиця 1
Залежність сорбції Hg(II) на ТСС та ТССОх від концентрації Cl⁻ іонів ($m_{\text{сорб}} = 0,1 \text{ г}$, $V_{\text{р-ну}} = 25 \text{ см}^3$, $t_{\text{сорбції}} = 10 \text{ хв}$, $C_{\text{Hg(II)}} = 5 \text{ мкг/см}^3$)

C(KCl), моль/дм³	R, % ТСС	R, % ТССОх
1	89,4	75
2	93,6	62
3	94,7	60
4	94,7	58

Обробка адсорбатів Hg(II) досліджуваних сорбентів водно-етанольним розчином ТКМ призводить до забарвлення поверхні в вишнево-малинові кольори, інтенсивність яких залежить від кількості координованого металу. Проходження окисно-відновних процесів, як при сорбції ртуті так і при взаємодії з ТКМ, призводить до того, що при висиханні зразків та їх зберіганні більше однієї доби спостерігається зміна забарвлення поверхні сорбентів. Внаслідок цього відбувається зміщення та накладання максимумів в СДВ різнолігандних комплексів ртуті(I), що ускладнює її визначення даним методом.

Як експресніший та доступний метод визначення було досліджено кольориметрію з використання сканера та комп'ютерних програм обробки зображень. Отримані за допомогою сканера файли зображень забарвлених зразків сорбентів, одержаних обробкою водно-етанольним розчином ТКМ адсорбатів ртуті, було проаналізовано за світлотою в координатах R, G, B за допомогою програми Adobe Photoshop CS3. Встановлено, що зі збільшенням концентрації ртуті в фазі сорбенту спостерігається зменшення світлоти кольорового зображення R, G, B каналів, зумовлене зменшенням частки білого в кольорі зразку. Як приклад на рис. 2 наведено залежність світлоти R, G, B каналів різнолігандних комплексів ртуті на поверхні ТСС від її концентрації, що має експоненціальний характер. Обробка одержаних результатів в математичному редакторі підтверджує, що дані залежності адекватно описуються спадаючою експонентою першого порядку: $Y = Y_0 + A \cdot \exp(-C/t)$, де Y_0 , A , t – параметри регресійного рівняння, яке описує розміщення та форму кривої, Y – світлота, яка змінюється, C – концентрація іонів ртуті, мкг/см³. Межу визначення розраховували за формулою $C_{\text{min}} = 3s/tg\alpha$, де $tg\alpha = 1/t$, s – стандартне відхилення величини $\ln(A/Y - Y_0)$ для контрольного досліджу.

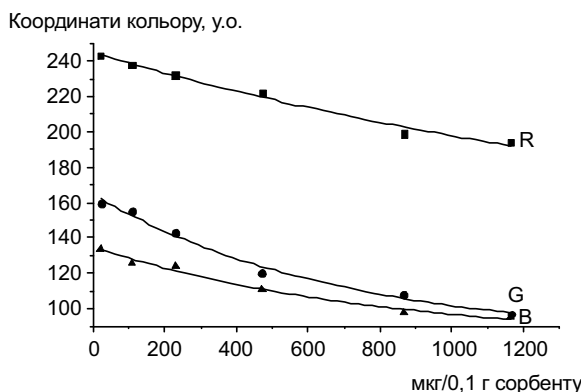


Рис. 2. Залежність яскравості координат кольору різнолігандних комплексів ртуті на ТСС від концентрації йонів ртуті на поверхні в кольоровій системі RGB

З наведених у табл. 2 даних можна зробити висновок про перспективність подальшого застосування в практиці лабораторних досліджень методики визначення мікрокілностей ртуті(II) з використанням досліджу-

ваних сорбентів. Дана методика є експреснішою порівняно з іншими відомими методами (спектроскопією дифузного відбиття, екстракційним методом).

Таблиця 2

**Характеристики методики визначення мікрокілностей ртуті(II)
з використанням сірковмісних сорбентів та офісного сканера**

Компоненти кольору	Параметри рівняння кривої виду $Y = Y_0 + A \cdot \exp(-C/t)$			R^2	$C_{min}, \text{мкг/см}^3$
	Y_0	A	t		
ТСС					
R	149,74	96,58	1428,67	0,989	6,500
G	94,88	81,15	409,11	0,956	3,500
B	82,08	52,94	783,11	0,989	0,500
ТССОх					
R	147,61	101,99	156,22	0,987	2,800
G	84,42	122,54	35,68	0,898	0,760
B	84,66	72,70	21,81	0,700	0,128
АБТПС					
R	24,63	218,34	41,91	0,995	0,780
G	61,42	108,68	13,41	0,973	0,150
B	55,84	58,12	18,10	0,929	0,370
МФПСС					
R	72,15	103,2	4,94	0,940	0,075
G	59,34	67,57	3,39	0,901	0,100
B	37,30	32,40	4,24	0,902	0,005

Список використаних джерел

1. Трахтенберг І.М., Коршун М.Н. Гигиена и санитария, 1974, № 8, с. 72.
2. Симонова Л.Н. Концентрирование ртути при определении её в объектах окружающей среды / Л.Н. Симонова, И.М. Брускина, В.М. Иванов // Журн. аналит. химии. – 1989. – Т. 44, вып. 4. – С. 581–596.
3. Мясоедова Г.В. Сорбционные методы концентрирования микроэлементов при их определении в природных водах / Г.В. Мясоедова, Н.И. Щербинина, С.Б. Саввин // Журн. аналит. химии. – 1983. – Т. 38, № 8. – С. 1503–1514.
4. Гудима Н.В. Сорбенты, що модифіковані продуктом взаємодії о-або л-амінотіофенолу з γ-(триетоксисилан)пропілізоціанатом / Н.В. Гудима, А.К. Трохимчук, А.Я. Грицьків // Доповіді НАН України – 2010. – № 12. – С. 116–122.
5. Закономірності сорбції благородних металів на поверхні силікагелю з прищепленими пропілітіосечовинними групами / А.К. Трохимчук,

О.А. Циганович, Р.В. Горда, О.В. Легенчук, О.А. Беда // Укр. хім. журнал. – 2012. – т. 78, № 10. – С. 107–111.

6. Бабко А.К. Количественный анализ / А.К. Бабко, И.В. Пятницкий – изд. 3-е. – М.: Высшая школа, 1968. – 495 с.

7. Сигица С. Количественный органический анализ по функциональным группам / С. Сигица, Дж.Г. Хана – М.: Химия, 1983. – 675 с.

8. Сусленикова В.М. Руководство по приготовлению титрованных растворов / В.М. Сусленикова, Е.К. Киселева. – М.: Химия, 1964. – 148 с.

9. Пилипенко А.Т. Вивчення взаємодії платини з тіоаналогом кетону Міхлера / А.Т. Пилипенко, О.П. Рябушко, Г.С. Мацибура // Вісник Київ. ун-ту. Сер. Хім. – 1976. – № 17. – С. 3–6.

10. Мацибура Г.С. Исследование взаимодействия ртути(I) и ртути(II) с тиокетоном Михлера / Г.С. Мацибура, О.П. Рябушко, А.Т. Пилипенко // Журн. аналит. химии. – 1983. – т. 38, № 6. – С. 1008–1013.

Надійшла до редколегії 26.06.13

А. Трофимчук, д-р хім. наук,
КНУ імені Тараса Шевченка, Київ
Н. Гудима, канд. хім. наук
Інститут біоколоїдної хімії ім. Ф. Д. Овчаренко НАН України, Київ
Р. Горда, ведучий інженер,
КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

**СИЛИКАГЕЛИ, ХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ТИОМОЧЕВИНЫМИ
И АМИНОТИОФЕНОЛЬНЫМИ ГРУППАМИ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ МИКРОКОЛИЧЕСТВ РТУТИ**

Исследованы и определены оптимальные условия извлечения и концентрирования микроколичеств ртути(II) на поверхности силикагелей, химически модифицированных тиомочевинными и аминотиофенольными группами. Показана возможность определения микроколичеств ртути(II) в виде разнолигандного комплекса с тиокетоном Михлера на поверхности исследуемых сорбентов с использованием офисного сканера и компьютерных программ цифровой обработки изображений для числовой оценки интенсивности окраски полученных комплексных соединений.

Ключевые слова: ртуть, концентрирование, силикагели.

A. Trokhymchuk, Professor,
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv
N. Gudyma, PhD,
F. D. Ovcharenko Institute of Biocolloidal Chemistry, NAS of Ukraine, Kyiv
R. Gorda, engineer
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

**SILICA GELS CHEMICALLY MODIFIED BY TIIOUREA AND AMINOTIIOUREA GRUPS TO RECOVERY
AND MESURING A TRACE AMOUNTS OF MERCURY**

The optimum conditions of extraction and concentration of trace amounts of mercury (II) on the surface of silica gels, chemically modified by the thiourea or the aminotiourea, have been researched. The color intensity of complexes with Myhler's thioketone in the prepared samples was determined using an office scanner. It has been shown new possibility of determining the trace of mercury (II) in water.

Key words: mercury, concentration, silica gels

УДК 541.183'49:546.732'742'776

О. Циганович, канд. хім. наук,
Інститут біологічної хімії ім. Ф. Д. Овчаренка НАН України, Київ
О. Сірик, студент, А. Трохимчук, д-р хім. наук,
КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

РІЗНОЛІГАНДНІ КОМПЛЕКСИ ДЕЯКИХ ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ НА ПОВЕРХНІ СИЛІКАГЕЛІВ, МОДИФІКОВАНИХ НІТРОГЕНВІСНИМИ ЛІГАНДАМИ

Досліджено особливості утворення різнолігандних комплексів Ni(II), Co(II) та Mo(VI) на поверхні силікагелів з прищепленими амінопропілними (C-NH₂) та етилендіамінними групами (C-en), а також силікагелю, з імпрегнованим полігексаметиленгуанідин хлоридом (С-ПГМГ), з унітіолом та пірокатехіновим фіолетовим. За даними спектроскопії дифузного відбиття встановлено склад комплексів, а також, на підставі порівняння спектрів дифузного відбиття адсорбатів з електронними спектрами поглинання комплексів з вказаними реагентами у розчинах показано, що різнолігандне комплексоутворення на поверхні відбувається подібно розчинам. Досліджено стійкість різнолігандних комплексів залежно від способу їх синтезу. Встановлена можливість використання одержаних забарвлених РЛК у тест-, сорбційно-твердофазно-фотометричних та кольориметричних методах аналізу.

Ключові слова: різнолігандні комплекси, перехідні метали, спектроскопія дифузного відбиття

Вступ. Утворення різнолігандних комплексів (РЛК) на поверхні твердих носіїв в даний час цікавить дослідників у зв'язку з їх широким використанням в процесах каталізу та для вирішення актуальних завдань аналітичної хімії, таких, як підвищення вибіркової та чутливості визначення елементів. Однак прогнозований синтез таких комплексів з заданими властивостями потребує детального дослідження умов їх утворення, підбору реагентів з метою забезпечення стійкості цих комплексів, взаємного впливу функціональних груп на їх склад та будову. В процесі утворення РЛК поверхні твердого носія часто змінює забарвлення, що відповідно супроводжується зміною спектральних характеристик у видимому діапазоні, і дозволяє використання таких систем в тест-, сорбційно-твердофазно-фотометричних, люмінесцентних та кольориметричних методах визначення елементів.

Дана робота присвячена вивченню утворення РЛК Co(II) і Ni(II) з 2,3-димеркаптопропансульфонатом натрію (унітіолом, Un) і Mo(VI) з пірокатехіновим фіолетовим (ПКФ) на поверхні сорбентів з функціональними нітрогенвісними угрупованнями, а саме силікагелів з прищепленими амінопропілними (C-NH₂) та етилендіамінними групами (C-en), а також імпрегнованим полігексаметиленгуанідин хлоридом (С-ПГМГ). Досліджено можливість використання даних сорбентів з унітіолом і ПКФ для сорбційного концентрування елементів з їх наступним визначенням.

Експериментальна частина. Робочі розчини нікелю (II) та кобальту (II) необхідної концентрації ($C_{Ni}=220$ мкг/см³, $C_{Co}=100$ мкг/см³) готували розведенням дистильованою водою стандартних розчинів з концентрацією 1 мг/см³ в 1 М HNO₃, виготовлених Одеським національним університетом імені І.І. Мечникова. Робочий розчин молибдену (VI) готували розчиненням точної наважки (NH₄)₂MoO₄·2H₂O х.ч. у дистильованій воді.

Розчин унітіолу з концентрацією $2,4 \cdot 10^{-3}$ М готували розчиненням 5%-го розчину фармацевтичного препарату "Унітіол-Ферейн" (Російська Федерація), робочий розчин ПКФ з концентрацією $1 \cdot 10^{-3}$ М розчиненням його точної наважки у воді.

Вміст кобальту (II) і нікелю (II) в розчині після відокремлення сорбенту визначали фотометрично, використовуючи реакцію утворення забарвлених комплексів йонів Co(II) та Ni(II) з ПАР при довжині хвилі 490 нм, $l=1$ см. Вміст молибдену (VI) у рівноважних розчинах визначали фотометрично з тіоціанатом калію при $\lambda=440$ нм і товщині кювети $l=1$ см, як відновник використовували аскорбінову кислоту.

Як основа для синтезу сорбентів був використаний мезопористий силікагель "Merck 60" (середній діаметр пор 12 нм, питома поверхня 270 м²/г). Синтез силікаге-

лів з прищепленими аміновмісними лігандами проводили наступним чином: 100 г силікагелю, попередньо прожареного при 200°C, вміщали в круглодонну дволітрову колбу, оснащену мішалкою і зворотним холодильником з хлоркальцієвою трубкою. До силікагелю додавали 1,2 дм³ абсолютного толуену і при перемішуванні – 12 см³ 3-амінопропілтриетоксисилану у випадку C-NH₂, або диетилдіамінопропілтриетоксисилану у випадку C-en. Суміш кип'ятили при перемішуванні протягом 10 годин при 100–110°C. Синтезовані хімічно модифіковані кремнеземи багаторазово промивали в апараті Сокслета толуеном впродовж 8 годин, а потім ацетоном протягом 8 годин. Далі сорбенти висушували у вакуумі під тиском $2 \cdot 10^3$ Па і температурі $\sim 100^\circ\text{C}$.

Для синтезу сорбенту С-ПГМГ в круглодонну колбу об'ємом 2 дм³ вносили 10 г полігексаметиленгуанідин хлориду (ПГМГХ, товарний продукт "полісепт", Мм~10000), додавали 250 см³ дистильованої води та перемішували за допомогою механічної мішалки при кімнатній температурі протягом 2 годин до повного розчинення ПГМГХ. Після цього до отриманого розчину додавали 100 г силікагелю та перемішували протягом 5 годин. Одержаний сорбент переносили в апарат Сокслета та відмивали від надлишку ПГМГХ дистильованою водою протягом 12 годин. Далі сушили під вакуумом при температурі 80°C за допомогою водоструминного насосу для видалення надлишку вологості.

Спектри дифузного відбиття (СДВ) адсорбатів реєстрували за допомогою спектрофотометра Perkin-ElmerLambdaBio 35 з інтегруючою сферою LabsphereRSA-PR-20 в ультрафіолетовій та видимій ділянках спектру. Дані коефіцієнтів відбиття переводили в функцію Кубелкі-Мунка – $F(R)=(1-R)^2/2R$.

Для кольориметричного визначення молибдену одержані забарвлені адсорбати С-ПГМГ-ПКФ-Mo (кольорові шкали) поміщали в сканер та сканували в режимі 300 dpi. Кольороріплення зображень шкал і визначення світлоти R, G, B каналів здійснювали в графічному редакторі Adobe Photoshop. Для цього виділяли на відсканованому зображенні овальну ділянку для одержання середнього значення світлоти, виконували команду "фільтр-среднее размытие" і зчитували середнє значення світлоти кожного з каналів. Математичну обробку результатів здійснювали в редакторі Origin, будували залежність світлоти R, G, B каналів від концентрації молибдену.

Результати і їхнє обговорення. Сорбенти на основі силікагелів з фіксованими нітрогенвісними сполуками, що мають комплексоутворюючі та (або) іонообмінні властивості добре зарекомендували себе при вилученні та подальшому визначенні низки іонів кольорових металів. Такі сорбенти відрізняються доступністю, екологічною безпекою, простотою одержання. Можливість

утворення РЛК на поверхні твердих носіїв існує при умові, що в розчині справджується співвідношення $\lg\beta(\text{ML}_1) > \lg\beta(\text{ML}_2)$, де L_1 – функціональна група сорбенту, L_2 – органічний реагент. Справедливість даної умови перевірена при вивченні забарвлених різнолігандних комплексів Ag, Zn, Cd, Pb на поверхні хімічно модифікованих похідними тіосечовини кремнеземів [1]. Однак, не дивлячись на більшу міцність комплексів Ni(II) та Co(II) з унітіолом в розчині, порівняно з амінокомплексами (для кобальту, наприклад, $\lg\beta(\text{CoNH}_3)$ 2.05, $\lg\beta(\text{Coen})$ 5.89, а $\lg\beta(\text{CoUn})$ 16.67), різнолігандна сполука є досить стійкою, про що свідчить значення константи співпропорціонування для комплексу $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{HUn})_2]$ ($\lg K_a = 1.07$), що є мірою сумісності різних лігандів в одній і тій же координаційній сфері (у випадку сумісності лігандів $\lg K_a > 1$). Унітіол в розчині конкурує з лігандами в аква- і амінокомплексах за місце в координаційній сфері центрального атому. За принципом теорії ЖМКО Пірсона унітіол є типовою м'якою основою, а нітрогенвмісні ліганди – жорсткими основами. Як правило, такі ліганди не повинні існувати в одній координаційній сфері, однак встановлено, що програв енергії при послабленні зв'язку M–N значно перекивається ефектом посилення зв'язку M–S, що і забезпечує стійкість різнолігандного комплексу [2].

При дослідженні сорбції Co(II) і Ni(II) на C-NH₂ і C-en встановлено, що в інтервалі pH 7–9 відбувається кількісне вилучення лише іонів кобальту. За даними ізотерм сорбції сорбційна ємність C-NH₂ щодо Co(II) складає 0,01 ммоль/г, C-en – 0,035 ммоль/г, що можна пояснити доступністю для комплексоутворення більшої кількості функціональних груп на поверхні C-NH₂ порівняно з C-en, оскільки більшість прищеплених амінопропільних груп взаємодіє з поверхневими слабкокислотними силанольними групами кремнезему, тоді як прищеплена молекула етилендіаміну реагує з SiO₂-OH тільки однією аміногрупою.

При обробці адсорбатів Co (II) і Ni (II) розчином унітіолу поверхня набуває характерного для унітіолатних комплексів забарвлення. Необхідний для насиченого (оптимального) забарвлення різнолігандних комплексів на поверхні молярний надлишок унітіолу по відношенню до іонів нікелю представлений співвідношенням Ni:Un=1:2, при збільшенні концентрації унітіолу РЛК на поверхні руйнується. Для іонів кобальту, навпаки, інтенсивність забарвлення РЛК зростає зі збільшенням мольного надлишку реагента, що можна пояснити різною стійкістю унітіолатних комплексів металів типу $[\text{M}(\text{HUn})_2]^{2-}$.

У СДВ адсорбатів Ni (II) на поверхні силікагелю з прищепленими амінопропільними групами, з наступною обробкою унітіолом (далі C-NH₂-Ni-Un), розкладених на криві Гауса, спостерігається 4 максимуми (рис. 1). Два останніх максимуми характерні для унітіолатних комплексів нікелю в розчині, при цьому $\lambda_{\text{max}}=450$ нм відповідає поліядерному комплексу складу 2:3 Ni₂Un₃⁵⁻ (октаедричне оточення ц. а.), а $\lambda_{\text{max}}=620$ нм – моноядерному комплексу складу 1:2 NiUn₂⁴⁻ (площинноквадратне оточення ц. а.). На відміну від розглянутого вище, комплекс C-en-Ni-Un не стійкий, про що свідчить швидке руйнування його зеленого забарвлення.

На рис. 2 наведено СДВ адсорбатів C-en-Co-Un та C-NH₂-Co-Un, що забарвлені в жовто-коричневий колір, а також адсорбатів унітіолатів кобальту C-en-Co(Un)_n, в яких форми та максимуми кривих подібні між собою, що свідчить про однотипний характер комплексоутворення при різних способах синтезу цих РЛК. Максимуми в області < 400 нм відносять до переносу заряду від сірки до кобальту. Смуга у видимій ділянці типова для спектрів октаедричних і псевдооктаедричних комплексів ко-

бальту (d-d переходи). На підставі порівняння даних СДВ і електронних спектрів поглинання аміно- і унітіолатних комплексів кобальту в розчинах можна говорити про реалізацію на поверхні комплексів зі співвідношенням Co:Un=1:1.

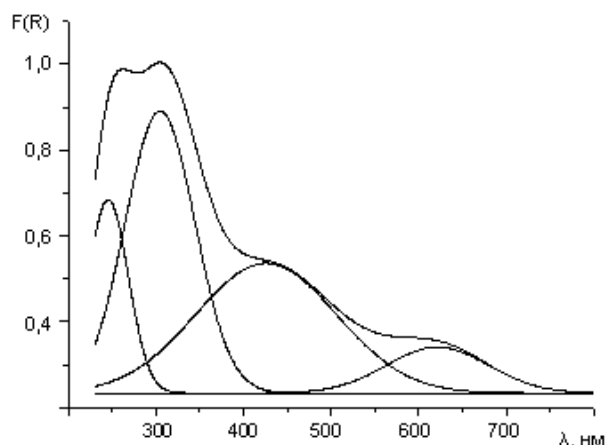


Рис. 1. СДВ комплексу C-NH₂-Ni-Un, розкладений на Гаусові компоненти (pH=5,5, C_{Un}=0,5·10⁻⁴ М, C_{Ni}: 250мкг/0,2 г)

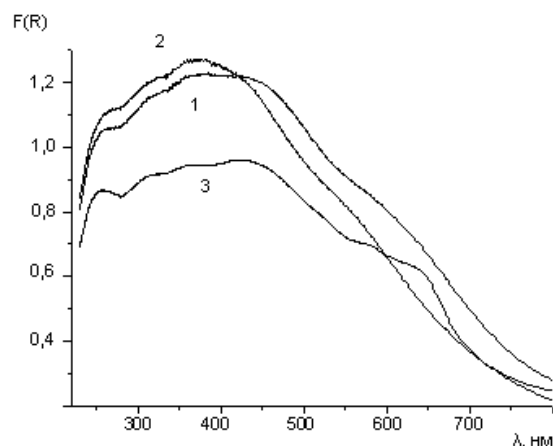


Рис. 2. СДВ РЛК кобальту (II) на хімічно модифікованих кремнеземах:

1 – C-NH₂-Co-Un; 2 – C-en-Co-Un, 3 – C-NH₂-Co(Un)_x.
Co(II):Un = 1:1, C_{Co}: 250мкг/0,2 г.

У всіх спектрах існує прямо пропорційна залежність між вмістом металу в фазі сорбента і функцією Кубелкі-Мунка, що дозволяє визначати метал твердофазною сорбційно-фотометричним методом. Для нікелю, наприклад, можна проводити визначення за градувальним графіком $R=0,493+0,0529C$, де R – функція Кубелкі-Мунка, C – вміст металу в твердій фазі, мкг/0,2 г сорбенту. Графік лінійний в межах 10–250 мкг/0,2 г, нижня межа визначення 5 мкг/0,2 г.

Утворення забарвлених різнолігандних комплексів Co (II) і Ni (II) з унітіолом на поверхні хімічно модифікованих кремнеземів використано для створення візуальної тест-шкали для їх визначення, за допомогою якої можна швидко і без специфічного обладнання визначати концентрацію цих металів у воді з нижньою межею визначення для нікелю – 1 мг/дм³, кобальту – 0,5 мг/дм³. З метою підвищення чутливості методики була проведена сорбція Co (II) з 250 мл розчину в динамічному режимі, що дозволило знизити межу визначення до рівня ГДК (0,1 мг/дм³).

Досліджено сорбцію Ni(II) і Co(II) (з обробкою адсорбатів розчином Un) і унітіолатів цих металів на силіка-

гелі з імпрегнованим ПГМГХ. Оптимальна сорбція цих металів досягається з водних розчинів при рН 5–7. При обробці адсорбатів металів унітіолом забарвлені РЛК не утворюються, тоді як при сорбції унітіолатів поверхня набуває властивого комплексу у розчинах забарвлення. Фіксація унітіолатного комплексу відбувається за рахунок електростатичної взаємодії від'ємно заряджених сульфогруп органічного реагенту з протонованими аміногрупами ПГМГ, які не задіяні в утворенні водневих зв'язків з гідроксигрупами поверхні.

СДВ С-ПГМГ- $\text{Co}(\text{Un})_n$ характеризується $\lambda_{\text{max}}=440$ нм, що вказує на знаходження на поверхні шестикоординованого октаедричного комплексу кобальту (II), забарвленого в коричневий колір.

Сорбційні характеристики силікагелю з фіксованими на поверхні молекулами полігексаметиленгуанідину були вивчені щодо іонів $\text{Mo}(\text{VI})$ порівняно з характеристиками

силікагелей з ковалентно зв'язаними з поверхню амінопропілними і етилендіамінними групами. Досліджено можливість його наступного визначення в фазі сорбента з використанням барвника трифенілметанового ряду – ПКФ. Встановлено (рис. 3), що С-ПГМГ, в якому силанольні групи екрановані об'ємною молекулою полімеру, кількісно вилучає $\text{Mo}(\text{VI})$ в широкому інтервалі рН 2–6. На інших вказаних сорбентах кількісна сорбція металу у формі MoO_4^{2-} відбувається при рН 2, в кислому середовищі аміногрупи протоновані, а молибден існує в вигляді MoO_2^{2+} , а при рН>3 залишкові силанольні групи поверхні впливають на прищеплені аміногрупи. Сорбційна ємність С-ПГМГ відносно $\text{Mo}(\text{VI})$ за даними ізотерми сорбції складає 0,04 ммоль/г, а ємність одержаного обробкою поверхні розчином барвника супрамолекулярного сорбенту С-ПГМГ-ПКФ навіть дещо вища (рис. 4).

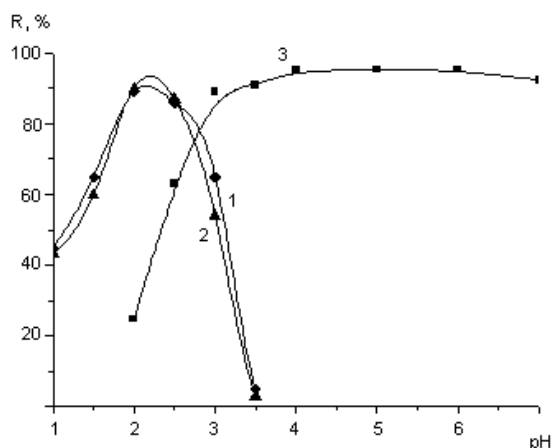


Рис. 3. Залежність ступеню сорбції $\text{Mo}(\text{VI})$ від рН на С- NH_2 (1), та С-еп (2) та С-ПГМГ (3) ($C_M=5$ мкг/см³, $m_{\text{сорб.}}=0,2$ г, $V_{\text{р-нів}}=25$ см³)

Фіксація молекули ПКФ на поверхні силікагеля, модифікованого ПГМГ, відбувається за рахунок електростатичної взаємодії між від'ємно зарядженими сульфогрупами барвника і аміногрупами ПГМГ. В СДВ адсорбату С-ПГМГ-ПКФ є максимум при 470 нм, що відповідає, згідно даних літератури [3], положенню смуги реагента. В СДВ адсорбату С-ПГМГ-ПКФ- Mo максимум розташований при 650–670 нм, батохромний зсув якого (комплекс металу з барвником в розчині з $\lambda_{\text{max}}=610$ нм) можна пояснити утворенням закріпленого комплексу на поверхні за рахунок додаткових іонно-асоціативних зв'язків між функціональними групами ПКФ і протонованими аміногрупами сорбенту (рис. 5).

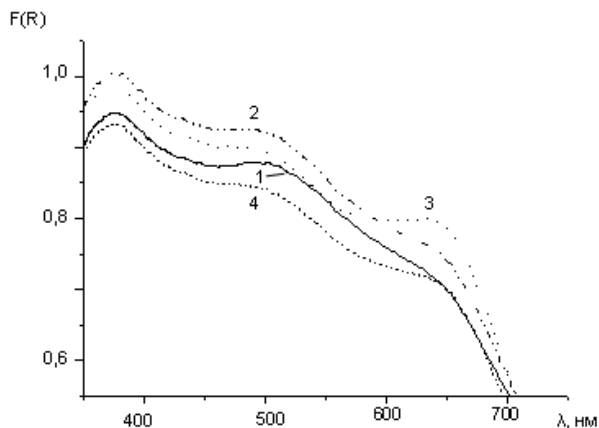


Рис. 5. СДВ адсорбату С-ПГМГ-ПКФ- $\text{Mo}(\text{VI})$: 1 – 0,5 мкг/0,2 г, 2 – 1 мкг/0,2 г, 3 – 3 мкг/0,2 г, 4 – 1 мкг/0,2 г + 10 мкг $\text{Co}(\text{II})$, $\text{Ni}(\text{II})$, $\text{Zn}(\text{II})$, $\text{Cd}(\text{II})$

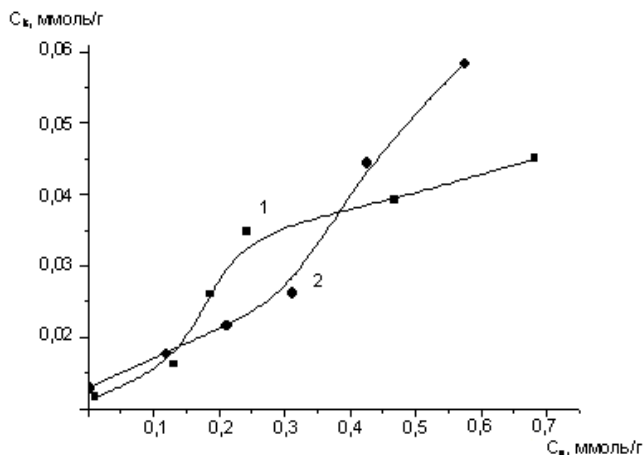


Рис. 4. Ізотерми сорбції молибдену на С-ПГМГ (1) С-ПГМГ - ПКФ (2)

Слід зазначити, що при обробці $\text{Mo}(\text{VI})$, сорбованого на С-ПГМГ, розчином ПКФ, на поверхні утворюється комплекс з такими ж спектральними характеристиками, як і в попередньому випадку. Під час сорбції комплексу $\text{Mo}(\text{VI})$ -ПКФ на SiO_2 -ПГМГ залежно від співвідношення $M:L$ утворюються 2 типи комплексів: з $\lambda_{\text{max}}=550$ нм і $\lambda_{\text{max}}=650$ нм, що цілком узгоджується з даними літератури [4].

Утворення забарвлених у синій колір комплексів на поверхні можна використовувати для сорбційно-твердофазно-фотометричного визначення $\text{Mo}(\text{VI})$: градувальний графік лінійний в межах 1–10 мкг/0,2 г сорбенту. Визначенню $\text{Mo}(\text{VI})$ цим методом не заважають 10-ти кратні надлишки $\text{Zn}(\text{II})$, $\text{Cd}(\text{II})$, $\text{Co}(\text{II})$, $\text{Ni}(\text{II})$; забарвлюють поверхню сорбента і тим самим негативно впливають іони $\text{Cu}(\text{II})$ і $\text{Al}(\text{III})$. Методом кольорометрії з використанням сканера і комп'ютерних програм обробки зображень можна визначати від 1 мкг $\text{Mo}(\text{VI})$ / 0,2 г сорбенту. Градувальна залежність описується спадною експонентою 1-го порядку і побудована в координатах одного з параметрів кольору $R: C_{\text{Mo}(\text{VI})}^k$.

Список використаних джерел

- Молекулярные сорбционно-спектроскопические методы анализа. Определение серебра с применением кремнезёмов, химически модифицированных азот-серосодержащими реагентами, и дитизона / И.П. Алимарин, Л.Н. Жукова, В.К. Рунов и др. // Журн. аналит. химии. – 1991. – Т. 46, № 4. – С. 695.
- Сугурбекова Г.К. Синтез, термодинамические и кинетические закономерности образования и разложения унитиолатных комплексов $\text{Co}(\text{III})$, $\text{Co}(\text{II})$, $\text{Fe}(\text{II})$, $\text{Ni}(\text{II})$, $\text{Pb}(\text{II})$, $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Ag}(\text{I})$, $\text{Au}(\text{III})$: автореф. дис... докт. хим. наук: 02.00.01 / Г.К. Сугурбекова. – Караганда, 2007. – 45 с.
- Юферова И.Б. Определение молибдена (VI) и вольфрама (VI) методом диффузного отражения на поверхности кремнезёмного сорбента в виде комплексов с хелатообразующей группой сорбе-

нта и пирокатехиновым фиолетовым / И.Б. Юферова, Т.И. Тихомирова, В.И. Фадеева // Журн. аналит. химии. – 1989. – Т.44, № 6. – С. 1068–1078.

4. Иванов В.М. Пирокатехиновый фиолетовый в новых оптических методах определения молибдена (VI) / В.М. Иванов, Г.А. Кочелаева // Журн. аналит. химии. – 2003. – Т. 58, № 1. – С. 38–44.

Надійшла до редколегії 26.06.13

Е. Цыганович, канд. хим. наук,
Институт биокolloидной химии им. Ф. Д. Овчаренко НАН Украины, Киев
Е. Сирьк, студент, А. Трофимчук, д-р хим. наук,
КНУ имени Тараса Шевченка, Киев

РАЗНОЛИГАНДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ НЕКОТОРЫХ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ НА ПОВЕРХНОСТИ СИЛИКАГЕЛЕЙ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ АЗОТСОДЕРЖАЩИМИ ЛИГАНДАМИ

Исследованы особенности образования разнолигандных комплексов (РЛК) Ni(II), Co(II) и Mo(VI) на поверхности силикагелей с привитыми аминопропильными (C-NH₂) и этилендиаминными группами (C-en), а также силикагеля, с импрегнированным полигексаметиленгуанидин хлоридом (C-ПГМГ), с унитиолом и пирокатехиновым фиолетовым. По данным спектров диффузного отражения установлен состав комплексов, а также, на основании сравнения СДО адсорбатов с электронными спектрами поглощения комплексов с указанными реагентами в растворах показано, что разнолигандное комплексообразование на поверхности происходит подобно растворам. Исследована устойчивость разнолигандных комплексов в зависимости от способа их синтеза. Установлена возможность использования полученных окрашенных РЛК в тест-, сорбционно-твердофазно-фотометрических и цветометрических методах анализа.

Ключевые слова: разнолигандные комплексы, переходные металлы, спектроскопия диффузного отражения.

O. Tsyganovich, PhD,
F. D. Ovcharenko Institute of Biocolloidal Chemistry, NAS of Ukraine, Kyiv
O. Siryk, Student, A. Trokhimchuk, Professor,
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

DIFFERENT-LIGAND COMPLEXES OF SOME TRANSITION METALS ON THE SURFACE OF SILICA GELS, MODIFIED NITROGEN-CONTAINING LIGANDS

The peculiarities of the heteroligand complexes (HLC) formation of Ni (II), Co (II) and Mo (VI) on silica gel with chemically bounded aminopropyl (C-NH₂) and ethylenediamine groups (C-en), and silica gel with impregnated polyhexamethyleneguanidine chloride (C-PHMG) with unithiol and Pyrocatechol Violet were studied. According to the data of DRS analysis composition of the complexes were found, and by comparing of the diffuse reflectance spectra of adsorbates with electronic absorption spectra of complexes with these reagents in solution it was shown that the heteroligand complexes on the surface are similar to the complexes in solution. The stability of heteroligand complexes depends on the method of synthesis was studied. The possibility of using of the obtained colored HLC to test-, sorption-spectrometric and colorimetry methods of analysis was shown.

Key words: different-ligand complexes, transition metals, diffuse reflection spectroscopy.

УДК 543.42.062

О. Трохименко, канд. хим. наук, Д. Бойченко, магистр, В. Сухан, д-р хим. наук,
КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

ПОЄДНАННЯ ЛУЖНОЇ ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНОЇ ПРОБОПІДГОТОВКИ ЗРАЗКІВ З ОРГАНІЧНОЮ МАТРИЦЕЮ І НАСТУПНОГО КІНЕТИЧНОГО КАТАЛІТИЧНОГО ВИЗНАЧЕННЯ ЗАГАЛЬНОГО ЙОДУ

Поєднано лужну високотемпературну пробопідготовку зразків з органічною матрицею та наступне кінетичне каталітичне визначення загального йоду у формі йодиду за ферум(III)-нітрито-тіоціанатною реакцією.

Ключові слова: пробопідготовка, загальний йод, кінетичні методи аналізу

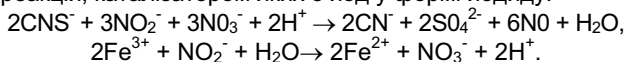
Вступ. Для нормального функціонування організму дорослої людини необхідно надходження 150–200 мкг йоду на добу. Головним природним джерелом йоду є харчові продукти тваринного походження. Особливо багато йоду міститься в морській рибі та їстівних морських водоростях – морській капусті. В харчових продуктах йод міститься в неорганічній (йодид або йодат у фортифікованих за допомогою KIO₃ продуктах) і органічній формах (у складі йодорганічних сполук). Для визначення неорганічного йоду пробопідготовку здійснюють у відносно м'яких умовах обробкою зразків водою, водними розчинами гідроксиду тетраметиламонію чи соляної кислоти [7, 2] без зміни стану йоду. Для визначення загального йоду проби з органічною матрицею мінералізують з перетворенням усіх форм йоду в одну форму. У разі мінералізації проб у лужному водному середовищі персульфатом амонію чи в середовищі мінеральних кислот-окисників усі форми йоду перетворюються в йодат. Вміст йоду в складі органічних сполук розраховують за різницею між вмістом загального і неорганічного йоду. Для визначення загального йоду в зразках з органічною матрицею частіше використовують суху лужну високотемпературну мінералізацію проб з перетворенням усіх форм йоду в йодид.

Для визначення йоду після пробопідготовки запропоновано низку методик з використанням йон-селек-

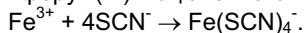
тивних електродів, рентген-флуоресценції, мас-спектрометрії з індуктивно зв'язаною плазмою, атомно-абсорбційної та електронної спектрометрії. Йод визначають також кінетичними спектрофотометричними методами, що не потребують складного лабораторного обладнання та є задовільними за чутливістю. Кінетичні спектрофотометричні методи визначення йоду у формі йодиду поділяють на каталітичні і інгібіторні. Інгібіторні методи є малочисельними. Зокрема, описано методику, що ґрунтується на інгібіторній дії йодиду на знебарвлення і гасіння флуоресценції, що виникає при окисненні органічних барвників броматом калію [4]. Описані в літературі каталітичні методики визначення йодиду можна поділити на такі групи за його каталітичним впливом на перебіг реакції: а) окиснення хлораминами (Т, Б) органічних барвників (малахітовий зелений, о-діанізидин, 4-4'-біс-дифеніламіно-дифенілметан, бензидин) [5]; б) окиснення періодатом органічних реагентів (малахітовий зелений, бутілпропамін В тощо) [6]; в) окиснення йодатом органічних барвників (m-крезол-пурпуровий тощо); г) окиснення пероксидом водню органічних сполук (трифталпромазин). Однак, серед кінетичних каталітичних методів визначення йоду найпоширенішими в лабораторній практиці є церій(IV)-арсенітний (реакція Сендела-Кольгофа) та ферум(III)-нітрито-тіоціанатний [8] методи.

© Трохименко О., Бойченко Д., Сухан В., 2013

Останній метод ґрунтується на перебігу таких хімічних реакцій, каталізатором яких є йод у формі йодиду:



Надмір феруму(III) визначають утворенням та фотометруванням ферум(III)-тіоціанатного комплексу:



Однак, агресивне середовище і висока концентрація реагентів у розчинах зразків після пробопідготовки не завжди є придатними для наступного визначення аналіту кінетичними методами.

Мета роботи – поєднання сухої лужної високотемпературної мінералізації зразків з органічною матрицею на прикладі сухого і свіжого молока з наступним визначенням загального йоду у формі йодиду кінетичним каталітичним спектрофотометричним методом.

Методи та об'єкти дослідження. Стандартний розчин йодиду калію (100 мг г/мл) готували розчиненням 0,1307 г KI в колбі ємністю 1000 мл і зберігали його в склянці з темного скла у затемненому місці. Робочі розчини йодиду калію нижчої концентрації готували безпосередньо перед використанням відповідним розбавленням водою стандартного розчину. Розчини інших реагентів (0,024 М KSCN, 0,24 М KNO₂, 2 М та 1 М KOH, 0,173 М (NH₄)Fe(SO₄)₂·12H₂O в 2,4 М HNO₃) готували за загальноприйнятими методиками. Усі реагенти мали кваліфікацію х. ч. чи ч. д. а. Розчини готували на дистильованій воді.

Об'єктами аналізу були зразки свіжого молока, виробленого в Київській області у весняно-літній період, та стандартний зразок сухого молока (Бельгія).

Оптичну густину розчинів реєстрували на спектрофотометрі СФ-26 у кюветах з товщиною світлопоглинаючого шару 10 мм. У роботі використано також водяну баню з контактним термометром та муфельну піч з терморегулятором.

Пробопідготовку зразків з метою руйнування органічної матриці та переведення усіх форм йоду в йодид здійснювали модифікованою сухою високотемпературною лужною мінералізацією в закритих порцелянових тиглях з використанням, як озолувачів, гідроксиду калію KOH і сульфату цинку ZnSO₄ [1].

Результати та їхнє обговорення. Як озолуючі реагенти у разі сухої високотемпературної пробопідготовки зразків з органічною матрицею, зазвичай, використовують гідроксиди чи карбонати лужних металів [1] у присутності сульфату цинку. Оскільки йодид калію є менш летким за високих температур порівняно з йодидом натрію, перевагу надають гідроксиду чи карбонату калію. Порівняння гідроксиду калію і карбонату калію, як озолуючих реагентів, при аналізі стандартного зразка сухого молока показало, що використання обох реагентів призводить до одержання відтворюваних результатів аналізу, тобто до кількісного перетворення усіх форм йоду на йодид. У разі використання K₂CO₃, як озолуючого реагенту, після переведення сухого залишку у розчин і виконанні аналізу у кислому середовищі на стінках кювет спостерігається виділення пухирців CO₂. Це створює деякі незручності при вимірюванні оптичної густини розчинів. З огляду на це, для оптимізації умов мінералізації органічної матриці, що задовільно поєднувалися б з умовами наступного визначення йодиду за ферум(III)-нітридо-тіоціанатною реакцією, досліджено озолення з використанням KOH, що включало модифікацію відомих оригінальних методик [1, 3].

При використанні KOH, як озолуючого реагенту, до наважки стандартного зразка сухого молока чи до 10 мл зразка свіжого молока у порцеляновому тиглі додавали 2 мл 2 М розчину KOH і 1 мл 10%-го розчину ZnSO₄. Суміш висушували, тигель накривали кришкою і

в муфельній печі поступово впродовж 90 хв нагрівали до 450°C і витримували зразок за цієї температури ще 1 год. Після охолодження сухий залишок змочували кількома краплями дистильованої води і процедуру озолення повторювали. Охолоджений залишок змочували водою, розтирали скляною паличкою і переносили в градуйовану пробірку. Тигель ополіскували водою, промивну воду вносили в ту ж пробірку і об'єм суспензії розбавляли водою до 10 мл. Суміш перемішували 15 хв і центрифугували. Осад відкидали, а розчин аналізували. Титрування аліквотної частини одержаного розчину сірчаною кислотою з фенолфталеїном показало, що середій вміст лугу в розчинах зразків після пробопідготовки становив 0,06 М. Розчин без введення проби був 0,40 М за лугом. Для дотримання однакової кислотності середовища при побудові градуйовального графіка і при визначенні аналіту: а) у разі побудови градуйовального графіка у кожний розчин вводили таку кількість KOH, що міститься в максимальній аліквотній частині розчину проби; б) при визначенні аналіту в кожний розчин вносили таку кількість води, що дорівнює максимальному об'єму стандартного розчину йодиду, що вноситься при побудові градуйовального графіка.

Перебіг ферум(III)-нітридо-тіоціанатної реакції залежить від кислотності середовища, концентрації реагентів, порядку їх додавання, температури і наявності супутніх компонентів. Концентрації реагентів підбирали таким чином, щоб значення оптичної густини розчинів за відсутності каталізатора (йодиду) становило біля 0,8, а при його максимальному вмісті не нижче 0,1. Виходячи з цих умов оптимальними для перебігу досліджуваної реакції виявилися такі умови: C_{HNO₃}=0,5 М; C_{KSCN}=2,4·10⁻³ М; C_{Fe(III)}=0,035 М; C_{NaNO₂}=0,05 М, 30°C, час спостереження за реакцією 20 хв. Як видно з оптимальних концентраційних умов ферум(III) мусить бути в надлишку порівняно з вмістом тіоціанату і нітриду. Оптимальним виявився такий порядок зливання розчинів: до розчину, що містить йодид, додають тіоціанат, далі кислий розчин феруму(III), одночасно створюючи оптимальну кислотність середовища, і останнім додають розчин нітриду, що ініціює перебіг каталітичної реакції.

На рисунку, як приклад, наведено кінетичні криві перебігу реакції за відсутності і в присутності йодиду за 30°C. Видно, що впродовж 20 хв спостерігається лінійна залежність між значенням оптичної густини розчинів і концентрацією йодиду.

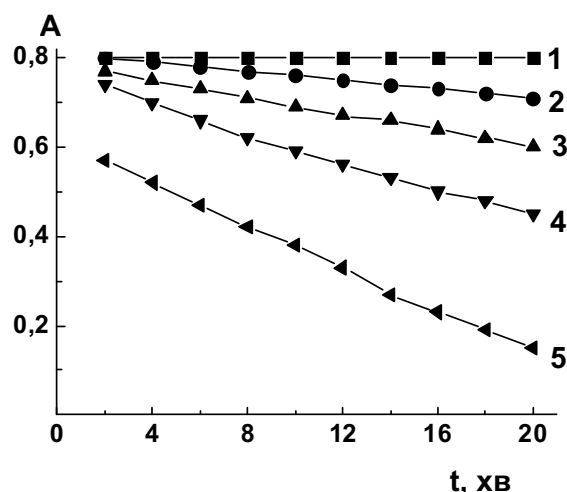


Рис. Залежність оптичної густини розчинів від часу перебігу каталітичної ферум(III)-нітридо-тіоціанатної реакції. C_{KSCN}=2,4·10⁻³ М; C_{NaNO₂}=0,05 М; C_{Fe(III)}=0,035 М; C_{HNO₃}=0,5 М; t=30°C; λ=490 нм; мкг г в 10 мл: 1 – 0; 2 – 0,5; 3 – 1; 4 – 2; 5 – 4.

Визначенню йоду у формі йодиду в модельних розчинах без пробопідготовки не заважають такі кратні масові надлишки: 100000 Ca, Mg, Zn; 10000 – Mn(II), Cu(II), Ni, Al, PO_4^{3-} , F^- ; 1000 – Cd, Вг. Підкреслимо, що у процесі пробопідготовки катіони металів, що легко гідролізують, збираються у вигляді їх гідроксидів чи основних солей на малорозчинних сполуках цинку, як колекторі, і відокремлюються від розчину аналіту центрифугуванням.

Для поєднання умов пробопідготовки з умовами побудови градувального графіку у пробірки вносять від 0 до 1,2 мл робочого розчину йодиду ($0,3 \text{ мкг І/мл}$) і воду до загального об'єму 1,2 мл. Далі в кожну пробірку додають 3,8 мл 1 М КОН, 1 мл $0,024 \text{ М KSCN}$, 2 мл $0,17 \text{ М } (\text{NH}_4)\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ в $2,4 \text{ М HNO}_3$ і 2 мл $0,24 \text{ М NaNO}_2$. Загальний об'єм кожного розчину становить 10 мл. Розчини перемішують і пробірки занурюють у водяну баню при температурі 30°C . Через 20 хв для уповільнення перебігу реакції пробірки охолоджують 10 хв у водно-

льодяній бані і після цього вимірюють оптичну густину розчинів при $\lambda=460 \text{ нм}$.

Для поєднання умов пробопідготовки з умовами визначення аналіту у пробірки вносять від 0 до 3,8 мл розчину проби після пробопідготовки і, за необхідності, 1 М розчин КОН до загального об'єму 3,8 мл. Після цього у кожну пробірку вносять по 1,2 мл води і далі діють так, як при побудові градувального графіка після додавання 1 М КОН.

Методику використали для визначення вмісту загального йоду у зразках свіжого молока (таблиця). Метрологічні характеристики методики перевірено методом добавок та аналізом стандартному зразку сухого молока. При аналізі вказаних об'єктів відносно стандартне відхилення не перевищувало 0,15.

Таблиця

Результати визначення загального йоду в зразках свіжого молока, виробленого у зимово-весняний період та у стандартному зразку сухого молока ($n=3$, $P=0,95$)

Проба	Введено, мкг І/л	Знайдено, мкг І/л	$S_R, \%$
"Фавор" (Київ)	0	88	0,13
	10	96	0,15
"Кагма" (м. Кагарлик Київської обл., Україна)	0	85	0,15
	10	94	0,14
Стандартний зразок сухого молока (Бельгія), що містить $(5,00 \pm 0,14) \text{ мкг І/г}$	0	$(5,00 \pm 0,15) \text{ мкг І/г}$	0,15

Висновки. Підбір оптимальних концентраційних умов, температури і часу перебігу реакції, а також внесення в розчини при побудові градувального графіка певної кількості луку, а при визначенні йоду – певної кількості води, дозволяє поєднати умови лужної високотемпературної пробопідготовки з умовами наступного визначення загального йоду за каталітичною ферум(III)-нітрито-тіоціанатною реакцією в зразках з органічною матрицею.

Список використаних джерел

1. Бок Р. Методы разложения в аналитической химии / Р. Бок. – М.: Химия, 1984. – 428 с.
2. Трохименко О.М. Пробопідготовка у середовищі гідроксиду тетраметиламонію для наступного визначення валового вмісту та співіснуючих форм аналітів / О.М. Трохименко // Методи и объекты химического анализа. – 2012. – Т. 7, №7 – С. 4–18.
3. Трохименко О.М. Кинетическое определение иодида по реакции Кольтофа-Сендела с использованием дифениламин-п-сульфофосфата для определения снижения концентрации Ce(IV) / О.М. Трохименко, В.М. Зайцев // Журн. аналит. химии. – 2004. – Т. 59, №5. – С. 491–494.

4. Araujo Nogueira A.R. Determination of iodine in standard reference materials / Ana Rita de Araujo Nogueira, Mockiuti F., Gilberto Batisya de Sousa // Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária-Pecuária Sudeste. – 1998. – V. 14. – P. 559–564.
5. Chandrawanshi, S. Field determination of iodide in water / S. Chandrawanshi, K.S. Patel // Fresenius J. Anal. Chem. – 1995. – V. 352, № 6. – P. 599–600.
6. Dermelj M. Iodine in different food articles and standard reference materials / M. Dermelj, Z. Slejkovec, A.R. Byrne A.R. et al. // Fresenius J. Anal. Chem. – 1990. – V. 338, № 4. – P. 559–561.
7. Gamallo-Lorenzo D. Microwave-assisted alkaline digestion combined with microwave-assisted distillation for the determination of iodide and total iodine in edible seaweed by catalytic spectrophotometry / D. Gamallo-Lorenzo, M.C. Barciela-Alonso, A. Moreda-Picero et al. // Anal. Chim. Acta. – 2005. – V. 542, № 2. – P. 287–295.
8. Moxon, R.E. Automatic methods for the determination of total inorganic iodine and free iodide in waters / R.E. Moxon // Analyst. – 1984. – V. 109, № 4. – P. 425–430.

Надійшла до редколегії 10.04.13

О. Трохименко, канд. хим. наук, Д. Бойченко, магистр, В. Сухан, д-р хим. наук, КНУ имени Тараса Шевченко, Киев

СОЧЕТАНИЕ ЩЕЛОЧНОЙ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПРОБОПОДГОТОВКИ ОБРАЗЦОВ С ОРГАНИЧЕСКОЙ МАТРИЦЕЙ И ПОСЛЕДУЮЩЕГО КИНЕТИЧЕСКОГО КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОБЩЕГО ЙОДА

Осуществлено сочетание щелочной высокотемпературной пробоподготовки образцов с органической матрицей и последующего кинетического каталитического определения общего йода в форме иодида по ферум(III)-нитрито-тіоціанатной реакции.

Ключевые слова: пробоподготовка, общий йод, кинетические методы анализа.

O. Trohimenko, PhD, D. Boichenko, M.S., V. Sukhan, Professor, Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

COMBINATION OF HIGH-ALKALINE SAMPLE PREPARATION OF SAMPLES WITH ORGANIC MATRIX, FOLLOWED BY CATALYTIC KINETIC DETERMINATION OF TOTAL IODINE IN THE FORM OF IODIDE BY FERUM(III)-NITRITO-THIOCYANATE REACTION

Combination of high-alkaline sample preparation of samples with organic matrix, followed by catalytic kinetic determination of total iodine in the form of iodide by ferum (III)-nitro-tiotsianatnoy reaction was implemented.

Key words: sample preparation, total iodine, kinetic methods of analysis.

УДК 543.068.8:547.466

Т. Кеда, канд. хім. наук,
КНУ імені Тараса Шевченка, Київ**ВИЗНАЧЕННЯ ЕТИЛЕНДІАМІНТЕТРААЦЕТАТУ ВІЗУАЛЬНИМ ТЕСТ-МЕТОДОМ**

Для визначення ЕДТА розроблено індикаторну систему на основі іммобілізованої на поверхні силікагелю комплексної сполуки Cu(II) з 1-(4-адамантил-2-тіазолілазо)-2-нафтолом. Руйнування комплексної сполуки на поверхні, що супроводжується контрастним кольоровим переходом, при рН розчину 3,5 відбувається при концентрації $\geq 1,0$ мкмоль/л ЕДТА. Показано перспективність застосування модифікованого сорбента як готової аналітичної форми для візуального тест-визначення 0,3–24 мг/л ЕДТА у високомінералізованих об'єктах, зокрема косметичних засобах. Розроблену методику апробовано для візуального тест-визначення ЕДТА у емульсійному окиснювачі для волосся.

Ключові слова: етилендіамінтетраацетат, 1-(4-адамантил-2-тіазолілазо)-2-нафтол, модифікований кремнезем, візуальний тест-метод.

Вступ. Етилендіамінтетраацетат (ЕДТА) використовується як хелатуючий агент важких металів у різних галузях: у сільському господарстві, хімічній, харчовій, полімерній, текстильній, целюлозно-паперовій та фармацевтичній промисловості [1–4]. В останні роки його широко застосовують як стабілізатор і консервант харчових продуктів і косметичної продукції, а також як заміник фосфатів у миючих засобах [2, 3]. Однак вживання ЕДТА-вмісних харчових продуктів може призвести до негативних наслідків, зокрема порушення кальцієвого обміну, а використання косметичних та миючих засобів, що містять ЕДТА, – викликати дерматити та екземи [3, 4]. Тому інформація про вміст ЕДТА у таких об'єктах і надійний аналітичний контроль необхідні для вирішення питань безпеки споживачів.

Класичним методом визначення ЕДТА є комплексометрія [5], що широко застосовується для контролю якості фармпрепаратів [6, 7]. Однак цей метод не завжди відповідає вимогам чутливості для аналізу інших об'єктів. Більш чутливими методами визначення ЕДТА є потенціометрія й вольтамперометрія [8, 9], газова та рідинна хроматографія [10–12]. Недоліком цих методів є тривала пробопідготовка. Простішими є спектрофотометричні методики, що переважно базуються на руйнуванні забарвлених комплексних сполук, зокрема комплексу Cu(I) з батокупроїном [13], Bi(III) з пірокатехолом [14,] у присутності ЕДТА. Даних щодо використання модифікованих кремнеземів для сорбційно-спектрофотометричного та візуального тест-визначення (ВТ) визначення ЕДТА у літературі не відомо.

1-(4-Адамантил-2-тіазолілазо)-2-нафтол (АТАН), іммобілізований на силікагелі (HR-СГ), запропоновано для сорбційно-спектрофотометричного визначення Cu(II) у природних водах і візуального тест-визначення Cu(II) , Ni(II) і Zn(II) у біологічних рідинах [15–18]. HR-СГ характеризується простотою отримання, стабільністю модифікатора при зберіганні на повітрі і у високомінералізованих розчинах. Cu(II) взаємодіє у кислому середовищі з HR-СГ з утворенням на поверхні червоно-фіолетової комплексної сполуки найпростішого складу ($\text{CuR}^+\text{-СГ}$). Відомо [18], що у розчині комплексні сполуки ЕДТА з Cu(II) більш стійкі порівняно з АТАН. Це дає підставу припустити, що при обробці $\text{CuR}^+\text{-СГ}$ розчином ЕДТА комплекс буде руйнуватися. В даній роботі було досліджено взаємодію ЕДТА з $\text{CuR}^+\text{-СГ}$ з метою розробки методики його ВТ визначення у косметичних засобах.

Матеріали і методи дослідження. Для одержання твердофазного реагенту як матрицю було обрано мезопоруватий кремнезем – силікагель SG-60 ("Merck", Німеччина): $S_{\text{плт}}=490$ м²/г, $d_{\text{пор}}=6,0$ нм, $\text{pH}_{\text{сусп}}=7,5$. Модифікацію силікагелю здійснювали відповідно до рекомендацій [16], у роботі використовували $\text{CuR}^+\text{-СГ}$ з ємністю за Cu(II) 0,8 мкмоль/г. Розчин ЕДТА з концентрацією 1,0 мкмоль/л готували розчиненням наважки

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}_2\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ кваліфікації х.ч. у бідистильованій воді з наступною стандартизацією відповідно до [19].

В роботі використовували методи молекулярної і атомної спектроскопії, потенціометрії, адсорбції, спектроскопії дифузного відбиття, кольориметрії (КМ) і стандартної кольорової шкали. Для реєстрації спектрів поглинання розчинів і дифузного відбиття сорбентів використовували спектрофотометр UNICO 2800 UV/VIS (США) і Spесord M40 (Німеччина) відповідно. Рівноважну або залишкову концентрацію Cu(II) у розчині визначали із застосуванням атомно-абсорбційного спектрометра "Сатурн" (Сєверодонецьк) зі стандартним пальником та пропан-бутановим полум'ям, стандартна лампа з порожнистим катодом для купруму (ширина щілини 0,1 нм), $\lambda = 324,7$ нм.

Взаємодію ЕДТА з модифікованим кремнеземом вивчали за статичних умов. Для цього розчин ЕДТА об'ємом 10–100 мл перемішували магнітною мішалкою впродовж 0,5–35 хв з $0,100 \pm 0,001$ г $\text{CuR}^+\text{-СГ}$. Суспензію центрифугували, декантували розчин, сорбенти висушували на повітрі і реєстрували спектри дифузного відбиття.

Результати та їхнє обговорення. З метою встановлення оптимальних умов взаємодії ЕДТА з $\text{CuR}^+\text{-СГ}$ дослідили десорбцію купруму(II) залежно від кислотності розчину, тривалості контакту фаз, концентрації металу у розчині, співвідношення об'єму проби та маси наважки. Встановлено, що Оптимальним є рН розчину 3,5. За цих умов за відсутності ЕДТА у розчині десорбція Cu(II) з поверхні $\text{CuR}^+\text{-СГ}$ не перевищує 5%. З рис. 1 видно, що у присутності ЕДТА рівновага десорбції в системі встановлюється впродовж ≥ 20 хв.

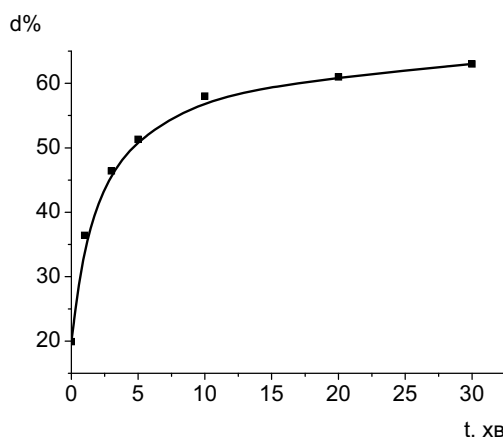


Рис. 1. Десорбція Cu(II) з $\text{CuR}^+\text{-СГ}$ у присутності 0,05 ммоль/л розчину ЕДТА залежно від тривалості контакту фаз; рН=3,5; $a_{\text{Cu}}=0,8$ мкмоль/г; $V/m=150$ мл/г

Відомо [20], що у розчині при рН 3,5 співіснують дві форми ЕДТА: H_2Y^{2-} та H_3Y^- , домінує діаніон (84%). Порівняння спектрів дифузного відбиття на рис. 2 HR-СГ (крива 1) з іммобілізованим комплексом до (крива 2) та

після обробки розчином ЕДТА (крива 3) вказує на руйнування комплексної сполуки на поверхні $\text{CuR}^+\text{-СГ}$ і перехід Cu(II) у розчин відповідно до схеми:

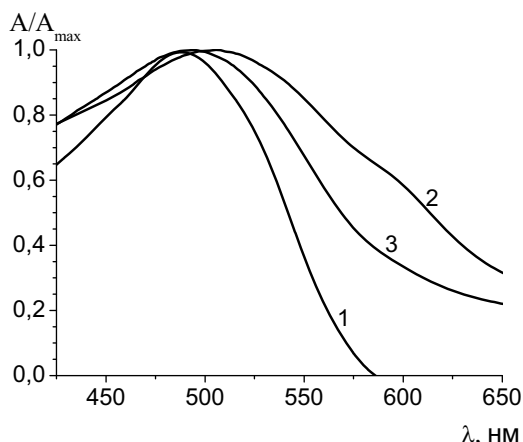
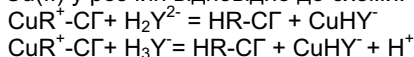


Рис. 2. Нормовані спектри дифузного відбиття HR-СГ (крива 1) та сорбентів $\text{CuR}^+\text{-СГ}$ до (крива 2) та після обробки розчином ЕДТА (крива 3)

При цьому колір сорбентів змінюється від червоно-фіолетового ($\lambda_{\text{max}}=510$ і 590 нм) до помаранчевого ($\lambda_{\text{max}}=490$ нм) залежно від концентрації ЕДТА у розчині. Зі збільшенням концентрації ЕДТА у розчині інтенсивність довгохвильового максимуму (590 нм) у спектрах дифузного відбиття зменшується (рис. 3), що було покладено в основу методики ВТ визначення ЕДТА.

Для одержання стандартної кольорової шкали серію розчинів об'ємом $15,0$ мл з $\text{pH } 3,5$ і концентрацією ЕДТА від $1,0$ до $82,0$ мкмоль/л перемішували магнітною мішалкою з $0,100 \pm 0,001$ г $\text{CuR}^+\text{-СГ}$ ($a_{\text{Cu}}=0,8$ мкмоль/г) впродовж 30 хв. Сорбенти після розділення фаз відокремлювали декантацією, висушували на повітрі і реєстрували спектри дифузного відбиття у діапазоні $400\text{--}700$ нм. За даними спектрів сорбентів з використанням методу кольориметрії [21] були обраховані основні координати кольору. Крок стандартної кольорової шкали обирали так, щоб зміна показника загальної кольорової відмінності ΔE на 10 відносних одиниць спостерігалась при концентрації ЕДТА у розчині, мг/л: $0,3, 0,6, 1,5, 3,0, 6,0, 15, 24$.

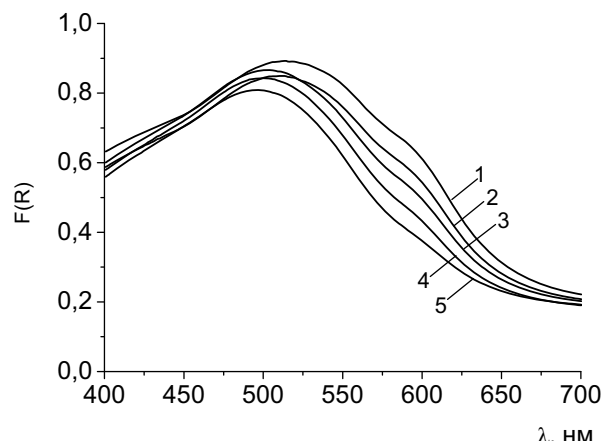


Рис. 3. Спектри дифузного відбиття сорбентів $\text{CuR}^+\text{-СГ}$ до (1) та після обробки розчинами ЕДТА (2–5), $V/m=150$ мл/г; $\text{pH}=3,5$; $C_{\text{ЕДТА}}$, мкмоль/л: 0 (1), 2 (2), 5 (3), 10 (4), 20 (5)

Результати дослідження впливу сторонніх іонів на визначення ЕДТА ВТ методом наведено в табл. 1. Як критерій впливу іонів, що заважають визначенню, обирали зміну аналітичного сигналу у спектрах дифузного відбиття сорбентів і зміну концентрації Cu(II) у розчині при введенні стороннього іону на $\pm 5\%$. Видно, що вибірковість визначення ЕДТА щодо аніонів і іонів металів є цілком достатньою для контролю ЕДТА у високомінералізованих об'єктах, зокрема косметичних засобах.

Визначення ЕДТА у емульсійному окиснювачі для волосся "Developer easy". У скляні стакани ємністю 50 мл вводили проби "Окиснювача" об'ємом $1,00$ та $2,00$ мл, доводили вміст до загального об'єму $15,0$ мл бідистильованою водою, додавали $0,1$ моль/л HNO_3 до $\text{pH } 3,5 \pm 0,1$ (контролювали pH -метром), $0,100 \pm 0,001$ г $\text{CuR}^+\text{-СГ}$ і перемішували магнітною мішалкою впродовж 30 хв. Розчин декантували, сорбенти висушували на повітрі і забарвлення сорбентів порівнювали із стандартною кольоровою тест-шкалою. Правильність методики контролювали методом "введено-знайдено". Аналіз аліквот різного об'єму проводили для доведення відсутності систематичної похибки та впливу матриці. Результати ВТ визначення ЕДТА у пробах "Окиснювача" наведено у табл. 2. Видно, що розроблена методика характеризується задовільними правильністю та збіжністю.

Таблиця 1

Вплив сторонніх іонів на визначення $2,0$ мкмоль/л ЕДТА з $\text{CuR}^+\text{-СГ}$ ($\text{pH } 3,5$, $V/m=150$ мл/г)

Іони	Не заважають кратні кількості	Іони	Не заважають кратні кількості	Сполуки	Не заважають кратні кількості
$\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$, HPO_4^{2-} , Cl^- , F^-	2000	K^+ , Na^+	2500	Аскорбінова кислота	1000
HCO_3^-	1000	Ca^{2+} , Mg^{2+}	2000	Гліцин	200
Cit^{3-}	500	Fe^{2+}	200	Фенілаланін	100
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	100				

Таблиця 2

Результати визначення вмісту ЕДТА у емульсійному окиснювачі для волосся "Developer easy" ВТ методом ($V=15,0$ мл, $m_{\text{наважки}}=0,100$ г, $n=10$, $P=0,95$)

$V_{\text{аліквоти}}=1,00$ мл			$V_{\text{аліквоти}}=2,00$ мл		
Введено, мг/л	Знайдено, $x \pm \Delta x$, мг/л	Sr	Введено, мг/л	Знайдено, $x \pm \Delta x$, мг/л	Sr
0	$0,6 \pm 0,1$	0,22	0	$1,4 \pm 0,2$	0,21
2,6	$3,3 \pm 0,6$	0,27	4,4	$5,7 \pm 0,7$	0,18

Примітка. У спостереженні брали участь 10 спостерігачів. Заявлений склад окиснювача: цетеариловий спирт, органічний пероксид (9%), вазелінове масло, ПЕГ-20, ланоліновий спирт, гліцерин, ацетамінофен, фосфатна кислота, етидроновна кислота, $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_4$, Na_2SnO_4 , Na_4EDTA .

Висновки. Проведені дослідження дають змогу стверджувати, що при pH розчину $3,5$ при концентрації $\geq 1,0$ мкмоль/л ЕДТА відбувається його взаємодія з ім-

мобілізованою на силікагелі комплексною сполукою Cu(II) з 1-(4-адамантил-2-тіазолілазо)-2-нафтолом з утворенням у розчині купрум(II) етилендіамінтетрааце-

тату (CuHY^-). Інтенсивність довгохвильового максимуму у спектрах дифузного відбиття сорбентів ($\lambda=590$ нм) зменшується зі збільшенням концентрації ЕДТА у розчині, що покладено в основу методики ВТ визначення. Порівняно з кращим комерційним аналогом – тест-смужками QUANTOFIX®, що запропоновані для аналізу миючих та чистячих засобів, промивних вод хімічних комбінатів у діапазоні концентрації ЕДТА 100–500 мг/л розроблена індикаторна система $\text{CuR}^+-\text{СГ}$ є у понад 300 разів чутливішою.

Автор висловлює подяку завідувачу кафедри аналітичної хімії проф. Запорожець О.А. за участь у обговоренні результатів дослідження і підготовці матеріалу статті, а також магістру Топольняк Є.В. за допомогу при проведенні експерименту.

Список використаних джерел

1. Hart J. Roger. Ethylenediaminetetraacetic Acid and Related Chelating Agents / Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. – 2000.
2. Продовольственное сырье и пищевые продукты гигиенические требования по применению пищевых добавок. СанПиН 2.3.2.1293-03. – [Введ. 2000–03–15]. М. – 2003. – 230 с.
3. Lanigan R. S. Final report on the safety assessment of EDTA, calcium disodium EDTA, diammonium EDTA, dipotassium EDTA, disodium EDTA, TEA-EDTA, tetrasodium EDTA, tripotassium EDTA, trisodium EDTA, HEDTA, and trisodium HEDTA / R. S. Lanigan, T. A. Yamarik. – 2002. – Int. J. Toxicol. – Vol. 21. – P. 95–142.
4. Edetic acid (EDTA) in Drinking-water / Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality. World Health Organization. – Geneva. – 1998. – [Електронний ресурс]. – Режим доступу: http://www.who.int/water_sanitation_health.
5. Шварценбах Г. Комплексонометрическое титрование / Г. Шварценбах, Г. Флашка. – М.: Химия, 1970. – 360 с.
6. The British Pharmacopoeia. – London: Her Majesty's Stationery Office, 1990. – P. 205. – Vols. I and II.
7. The United States Pharmacopoeia XXIII and National Formulary XVIII, The US Pharmaceutical Convention / Rockville M.D. – 1995.
8. Fayyad M. Indirect trace determination of ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) in water by potentiometric stripping analysis / Fayyad M., Tutunji M., Taha Z. // Anal. Lett. – 1988. – Vol. 21. – p. 1425–1432.
9. Determination of EDTA species in water by square-wave voltammetry using a chitosan-coated glassy carbon electrode / Changzhi Zhao, Yuzhen Pan, Yan Su [et al.] // Water Research. – 2003. – Vol. 37. – P. 4270–4274.
10. Determination of EDTA in water samples by SPE-gas chromatography/mass spectrometry / R. Kubota, M. Tahara, K. Shimizu [et al.] // Journal of Water and Environment Technology. – 2010. – Vol. 8, № 4. – P. 347–353.
11. Development and validation of a method for the determination of EDTA in non-alcoholic drinks by HPLC / C. E. Cagnasso, L. B. Lopez, V. G. Rodriguez [et al.] // J. Food Compos. Anal. – 2007. – Vol. 20. – P. 248–251.
12. Dodi A. Determination of ethylenediaminetetraacetic acid at very low concentrations by high-performance liquid chromatography coupled with electrospray mass spectrometry / A. Dodi, V. Monnier // J. Chromatogr. A. – 2004. – Vol. 1032. – P. 87–92.
13. Determination of ethylenediaminetetra-acetic acid in foods by colorimetry / T. Hamano, Y. Mitsuhashi, S. Yamamoto [et al.] // J. Jpn. Soc. Food Sci. Technol. – 1987. – Vol. 34. – P. 603–607.
14. Sensitive spectrophotometric method for the determination of ethylenediaminetetraacetic acid in foods / Takashi Hamano, Yukimasa Mitsuhashi, Nobuaki Kojima [et al.] // Analyst. – 1993. – Vol. 118. – P. 909–912.
15. Linnik R.P. Solid-phase reagent for molecular spectroscopic determination of heavy metal speciation in natural water / R.P. Linnik, O.A. Zaporozhets // Anal. Bioanal. Chem. – 2003. – Vol. 375. – P. 1083–1088.
16. Спосіб тест-визначення купруму(II). МПК G 01 N 21/29. О.А. Запорожець, Т.Є. Кеда, М.В. Іщенко [та ін.] – № а2012 10795; заявлено 14.09.2012.
17. Спосіб тест-визначення нікелю(II). МПК G 01 N 21/29. О.А. Запорожець, Т.Є. Кеда, О.П. Яковчук. – № а2012 09454; заявлено 02.08.2012.
18. Запорожець О. А. Иммобилизованный на кремнеземе АТАН в анализе сосуществующих форм меди в природных водах / О. А. Запорожець, Р. П. Линник, О. Б. Воловенко // Методы и объекты химического анализа. – 2007. – т. 2, № 1. – С. 40–50.
19. Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ / П. П. Коростелев. – М.: Изд-во АН СССР, 1962. – 311 с.
20. Булатов М.И. Расчеты равновесий в аналитической химии / М. И. Булатов. – Л.: Химия, 1984. – 184 с. 21. Кириллов Е.А. Цветоведение / Е.А. Кирилов. – М.: Легпромбытиздат, 1987. – 128 с.

Надійшла до редколегії 03.06.13

Т. Кеда, канд. хим. наук,
КНУ имени Тараса Шевченко, Киев

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭТИЛЕНДИАМИНТЕТРААЦЕТАТА ВИЗУАЛЬНЫМ ТЕСТ-МЕТОДОМ

Для определения ЭДТА разработана индикаторная система на основе иммобилизованного на поверхности силикагеля комплексного соединения Cu(II) с 1-(4-адамантил-2-тиазолилазо)-2-нафтолом. Разрушение комплексного соединения на поверхности, которое сопровождается контрастным цветным переходом, при pH раствора 3,5 происходит при концентрации $\geq 1,0$ мкмоль/л ЭДТА. Показано перспективность применения модифицированного сорбента как готовой аналитической формы для визуального тест-определения 0,3–24 мг/л ЭДТА в высокоминерализованных объектах, в частности косметических средствах. Разработанную методику апробировано для визуального тест-определения ЭДТА в эмульсионном окислителе для волос.

Ключевые слова: этилендиаминтетраацетат, 1-(4-адамантил-2-тиазолилазо)-2-нафтол, модифицированный кремнезем, визуальный тест-метод.

T. Keda, PhD,
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

VISUAL TEST DETERMINATION OF ETHYLENEDIAMINETETRAACETATE

The indicator system for ethylenediaminetetraacetate (EDTA) determination on the base of the complex compound of Cu(II) with 1-(4-adamantyl-2-thiasolylazo)-2-naphthol immobilized on silica surface was developed. The destruction of complex compound accompanied with the contrast color change occurs at pH 3,5 and EDTA concentration $\geq 1,0$ $\mu\text{mol/L}$. The modified sorbent was shown to be promising as a ready-to-use analytical form for sorption-spectroscopic and visual test determination of 0,3–24 mg/L EDTA in highly mineralized samples, particularly in cosmetic products. The method was applied to the visual test determination of EDTA in the oxidizing emulsion for hair.

Key words: ethylenediaminetetraacetate, 1-(4-adamantyl-2-thiasolylazo)-2-naphthol, modified silica, visual test method.

УДК 543.544:547.596.2

В. Ракс, канд. хим. наук, С. Моторикін, студент, В. Левчик, провідний інж.,
В. Зайцев, д-р хим. наук, чл.-кор. НАН України,
КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

ВИЗНАЧЕННЯ МЕНТОЛУ У ЛЬОДЯНИКАХ "ТРАВИСИЛ"

Оптимізовано умови рідинно-рідинної екстракції та газохроматографічного аналізу ментолу у льодяниках "Травісил". В цих умовах досліджено зразки льодяників "Травісил" на вміст ментолу.

Ключові слова: рідинна екстракція, ментол, газохроматографічний аналіз.

Вступ. Ментол – циклічний терпеновий спирт, який отримують синтетично, або виділяють з м'ятних ефірних олій. Завдяки своїм анестезуючим, антисептичним властивостям, дуже малій токсичності (летальна доза LD_{50} при потраплянні до організму дорівнює 350 мг/кг

ваги, а при попаданні на шкіру 3300 мг/кг ваги) він широко використовується в фармацевтичних препаратах, як ароматизатор у харчовій промисловості [18, 2, 9], при виробництві косметичних і некосметичних засобів [4]. На сьогодні в Україні лікарські препарати зазнають зна-

© Ракс В., Моторикін С., Левчик В., Зайцев В., 2013

чної фальсифікації. Зазначений на упаковках склад фармацевтичних препаратів інколи не відповідає дійсності. Як наслідок, їх застосування іноді не приводить до бажаного ефекту. Тому контроль вмісту складових компонентів препаратів є актуальним завданням, як для виробників, так і для споживачів. Так, наприклад, не існує уніфікованої методики пробопідготовки при кількісному визначенні ментолу, хоча хибний вміст компонентів часто пов'язаний з помилками, які виникають саме на цій стадії аналізу. На етапі підготовки зразків проб для аналізу все частіше використовують твердофазну екстракцію [23], статичний та динамічний паровфазний метод [21], твердофазну мікроекстракцію [1, 3, 5, 12, 19, 21, 23, 24]. Але рідинно-рідинна екстракція на сьогодні все ще залишається найдоступнішим і найпоширенішим способом пробопідготовки в аналізі ментолу для більшості лабораторій [18, 20].

Раніше ментол здебільшого визначали фотометрично [22]. Зараз для його визначення використовують хроматографічні методи, які дають можливість аналізувати проби ментолу з високою точністю, чутливістю та селективністю. Перед визначенням ментолу високоефективною рідинною хроматографією (ВЕРХ) [7, 13, 18, 19, 23] через відсутність у ментолу груп з хромоформними властивостями необхідною стадією пробопідготовки є його хімічна модифікація. Найчастіше ментол у фармацевтичних препаратах визначають методом газової хроматографії [1, 6, 8, 10, 11–17], який не потребує попередньої дериватизації, що спрощує процедуру аналізу.

Мета роботи полягала в розробці методики рідинно-рідинного екстракційного вилучення ментолу з льодяників "Травісил" та наступним його газохроматографічним визначенням.

Об'єкти та методи дослідження. У роботі використовували гексан (х. ч.), ментол (х. ч.), спирт етиловий (96%), крезол перекристалізований, воду дистильовану, ментол (Fluka, 99%), гелій (ТУ 51-40-80), водень технічний, марки А ГОСТ 3022-80, повітря стиснене (ГОСТ 17433-80 клас).

Стандартний розчин ментолу (10,0 мг/мл) та крезолу (25,0 мг/мл) готували розчиненням їхньої наважки у етиловому спирті. Градувальні розчини ментолу з внутрішнім стандартом (крезолом) готували розбавленням стандартного розчину в 2, 4, 10 разів та додаванням по 2,0 мл вихідного розчину крезолу.

Аналіз проб проводили на газовому хроматографі Agilent Technologies 6890 N. Параметри газохроматографічного аналізу були наступними: капілярна колонка HP-5 довжиною 30 м, внутрішнім діаметром 0,32 мм, товщиною нерухомої фази 0,25 мкм. Газ-носії – гелій, швидкість потоку 2 мл/хв. Температура печі – 108°C, температура випарника – 250°C, режим ділення потоку 1:100 (Split). Детектор полуменево-іонізаційний (ПІД), температура ПІД – 300°C.

Підготовка проб льодяників "Травісил" для хроматографування. В конічну колбу поміщали 5 льодяників "Травісил", 25,0 мл дистильованої води, закривали пробкою і струшували. Після повного розчинення льодяників додавали 12,5 мл гексану і ще струшували протягом 3 хв. Після розшарування фаз органічну фазу (верхній шар розчинника) за допомогою іділійної воронки відділяли від водної. Одержані екстракти доводили гексаном до об'єму 4,5 мл, приливали 0,5 мл розчину крезолу (25,0 мг/мл), щільно закривали та перемішували.

Результати та їхнє обговорення. Оптимізацію умов рідинно-рідинної екстракції проводили підбором розчинника, його об'єму, тривалості контакту фаз. В результаті експерименту встановлено, що льодяники "Травісил" (5 шт.) повністю розчиняються у воді

об'ємом 25,0 мл при механічному перемішуванні впродовж 60 хв. Встановлено, що ступінь вилучення ментолу з водного розчину гексаном становить 95,74%. При варіюванні об'єму розчинника виявлено, що ефективне вилучення ментолу з льодяників починається з екстракції 12,5 мл гексану, після чого кількість вилученого ментолу майже не змінюється (рис. 1).

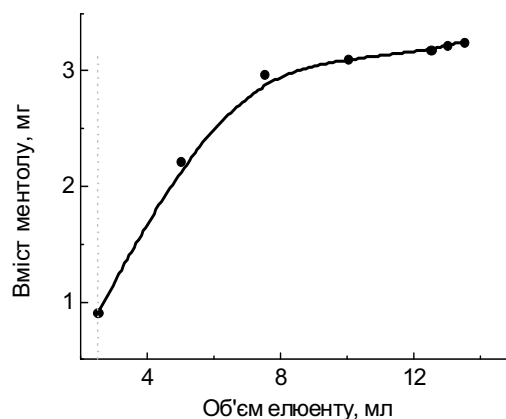


Рис. 1. Залежність кількості вилученого ментолу (мг) від об'єму елюенту (мл)

Умови хроматографічного розділення суміші, що містить ментол, оптимізували шляхом варіювання ступеня ділення потоку, регулюванням швидкості потоку газу-носія, підбором температурного режиму печі та внутрішнього стандарту. Встановлено, що оптимальне розділення компонентів проби досягається в ізотермічному режимі з температурою печі 108°C, при діленні потоку 1:100 та швидкості потоку газу-носія 33 см/сек (2,0 мл/хв). Про що свідчить мінімум на кривій Ван-Деемтера (рис. 2). За цих умов фактор асиметрії отриманих піків ментолу наближається до одиниці, час утримування складає 4,913 хв.

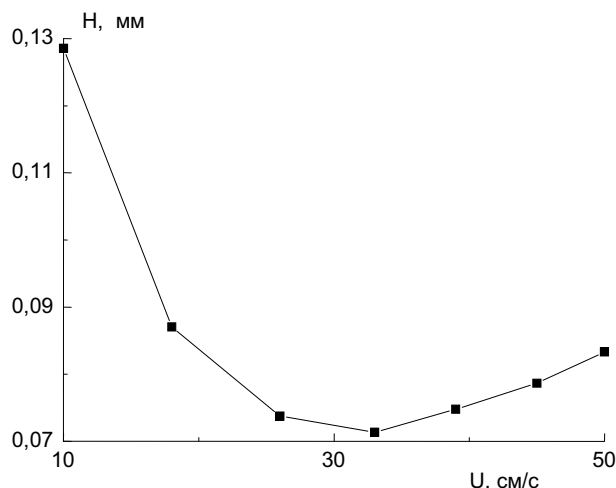


Рис. 2. Графік залежності висоти еквівалентної ефективної теоретичної тарілки (ВЕТТ) від швидкості потоку газу-носія – графічне зображення рівняння Ван-Деемтера

Внутрішнім стандартом було обрано циклічну ароматичну сполуку – крезол. Крезол відповідає всім вимогам внутрішнього стандарту – добре розчиняється у етиловому спирті, не розкладається при нагріванні, не взаємодіє з ментолом та добре з ним розділяється (час утримування 3,024 хв).

Визначено ступінь чистоти індивідуальних сполук та розчинника. Для ментолу та крезолу він відповідно складає 99,29 і 99,65%; для спирту та гексану – 99,85 й

99,95%. Таким чином чистота індивідуальних сполук та розчинників є задовільною для приготування стандартних, калібрувальних, аналізуючих розчинів з подальшим їх хроматографуванням.

За допомогою програмного забезпечення за даними хроматограм отриманих при хроматографуванні градувальних розчинів, побудовані калібрувальна таблиця та калібрувальний графік з коефіцієнтом кореляції 0,99996. На всьому робочому діапазоні концентрацій відносно стандартне відхилення не перевищує 0,04.

З урахуванням отриманих даних проведений газо-хроматографічний аналіз зразків льодяників "Травісил". Вміст ментолу в льодяниках "Травісил", з поправкою на ступінь вилучення при екстракції (80,98%), складає 3,93 мг для льодяників "Травісил" зі смаком м'яти, 3 мг – для льодяників "Травісил" зі смаком апельсина (таблиця), що перевищує вміст, зазначений на упаковці (2 мг). Межа виявлення та межа кількісного визначення відповідно дорівнюють 0,003 мг/мл та 0,01 мг/мл. Типову хроматограму зразку льодяників "Травісил" наведено на рис. 3.

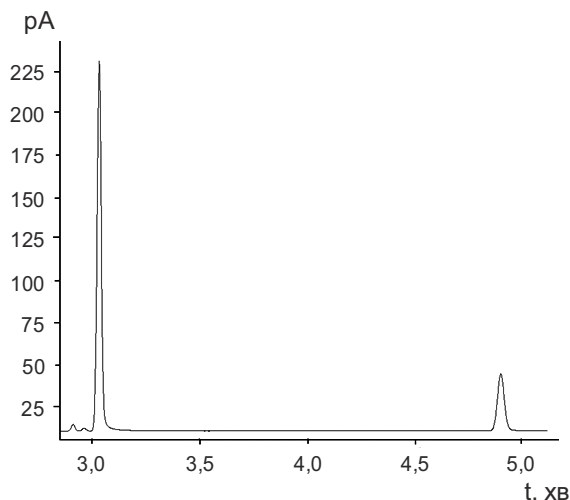


Рис. 3. Хроматограма зразка льодяників "Травісил":
пік з часом утримування 4,913 хв – пік ментолу,
3,024 хв – крезолу

Таблиця

Результати газохроматографічного визначення ментолу в льодяниках "Травісил".

Назва льодяників	Площа піка, пА*с	Вміст ментолу, мг	Кількість аналізів	Стандартне відхилення	Відносне стандартне відхилення
"Травісил" зі смаком апельсина	338,1	3,0 ± 0,3	3	0,12	0,04
"Травісил" зі смаком м'яти	395,0	3,9 ± 0,3	3	0,10	0,04

Висновки. Підібрані умови рідинно-рідинної екстракції та газохроматографічного визначення ментолу у льодяниках "Травісил". Встановлено, що ментол з водних розчинів найкраще вилучається гексаном. Газохроматографічне розділення відбувається в ізотермічному режимі на колонці HP-5. Вміст ментолу розраховано за методом внутрішнього стандарту. Як внутрішній стандарт використано крезол. На всьому робочому діапазоні концентрацій відносно стандартне відхилення не перевищує 0,04, що корелює з даними роботи [20]. Тривалість хроматографічного аналізу складає 6 хв. Знайдений вміст ментолу у льодяниках "Травісил" перевищує дані, зазначені на упаковці (2 мг).

Список використаних джерел

- Герасимчук Т., Ефремова А., Дидух І., Левин М. // Проблеми якості лікарських засобів. – 2004. – №4. – С. 23–33.
- Angelini G. Menthol / G. Angelini, D. Bonamonte, C. Foti // Annali Italiani di Dermatologia Clinica e Sperimentale. – 2004. – Vol. 58, № 1. – P. 29–32.
- Arthur C.L. Automation and optimization of solid-phase microextraction / C.L. Arthur, L.M. Killam, K.D. Buchholz // Anal. Chem. – 1992. – Vol. 64, № 17. – P. 1960–1966.
- Fragrance material review on menthol / S.P. Bhatia, D. McGinty, C.S. Letizia, A.M. Api // Food Chem. Toxicol. – 2008. – Vol. 46. – P. 209–214.
- Bicchi C. Reliability of fibres in solid-phase microextraction for routine analysis of the headspace of aromatic and medicinal plants / C. Bicchi, C. Cordero, E. Liberto // J. Chromatogr. A. – 2007. – Vol. 1152, № 1–2. – P. 138–149.
- Coleman W.M. Solid-Phase Microextraction-Gas Chromatographic-Mass Selective Detection Analysis of Selected Sources of Menthol / W.M. Coleman, S.N. Lawson // J. Chromatogr. Sci. – 1998. – Vol. 36, № 8. – P. 401–405.
- Chakir S. High-performance liquid chromatographic analysis of glucuronic acid conjugates after derivatization with 4-bromomethyl-7-methoxycoumarin / S. Chakir, P. Leroy, A. Nicolas // J. Chromatogr. A. – 1987. – Vol. 395. – P. 553–561.
- Gallagher P. A stability and validation study of 1% w/w menthol in aqueous cream / P. Gallagher, S. Jones // International Journal of Pharmacy Practice. – 1997. – Vol. 5, № 2. – P. 101–104.
- Menthol: a natural analgesic compound / N. Galeotti, L. Di Cesare Mannelli, G. Mazzanti et al. // Neurosci. Lett. – 2002. – Vol. 322, № 3. – P. 145–148.
- Gleispach H. Investigation on the determination of menthol from urine by gas-liquid chromatography / H. Gleispach, E. Schandara // Fresenius' Z. Anal. Chem. – 1970. – Vol. 252, № 2–3. – P. 140–143.

- Simultaneous GC determination of turpentine, camphor, menthol and methyl salicylate in a topical analgesic formulation / E. González-Peñas, M. López-Alvarez, F. Martínez De Narvajas, A. Ursúa // Chromatographia. – 2000. – Vol. 52, № 3–4. – P. 245–248.
- Guo F.-Q. Comparison between solid phase micro-extraction and simultaneous distillation extraction methods for analysis of aroma components in tobacco flavor / F.-Q. Guo, J. You, K.-J. // Zhong Zhongnan Daxue Xuebao (Ziran Kexue Ban) / J. Cent. South Univ. (Science and Technology). – 2005. – Vol. 36, № 5. – P. 828–832.
- Determination of l-menthol in pharmaceutical products by high performance liquid chromatography with polarized photometric detection / K. Hamasaki, K. Kato, T. Watanabe et al. // J. Pharm. Biomed. Anal. – 1998. – Vol. 16, № 8. – P. 1275–1280.
- Hausner H. Differential transfer of dietary flavour compounds into human breast milk / H. Hausner, L.P. Wender // Physiol. Behav. – 2008. – Vol. 95, № 1–2. – P. 118–124.
- Valdez J. Sensitive and selective gas chromatographic methods for the quantitation of camphor, menthol and methyl salicylate from human plasma / J. Valdez, D. Martin, M. Mayersohn // J. Chromatogr. B. – 1999. – Vol. 729, № 1–2. – P. 163–171.
- Kaffenberger R.M. Determination of menthol and menthol glucuronide in human urine by gas chromatography using an enzyme-sensitive internal standard and flame ionization detection / R.M. Kaffenberger, M.J. Doyle // J. Chromatogr. B. – 1990. – Vol. 527, № 1. – P. 59–66.
- Klimek R. Essential Oils. – Light and Food Industry's Publishing, 1957. – P. 123–124.
- Enantiomeric analysis of (+)-menthol and (–)-menthol by fluorogenic derivatization and liquid chromatography / Lin Y.-T., Wu H.-L., Kou H.-S. et al. // J. Chromatogr. A. – 2005. – Vol. 1087, № 1–2. – P. 223–228.
- Parkin J.E. High-performance liquid chromatographic assay of menthol using indirect photometric detection / J.E. Parkin // J. Chromatogr. A. – 1984. – Vol. 303. – P. 436–439.
- Analysis of menthol in three traditional Chinese medicinal herbs and their compound formulation by GC-MS / R. Lin, J. Tian, G. Huang et al. // Biomed. Chromatogr. – 2002. – Vol. 16. – P. 229–233.
- Determination of household chemicals using gas chromatography and liquid chromatography with tandem mass spectrometry / R. Trenholm, B. Vanderford, J. Drewes, S. Snyder // J. Chromatogr. A. – 2008. – Vol. 1190. – P. 253–262.
- Determination of menthol and caffeic acid in bohe dispensing granules / T. Zhang, J.-Y. Wu, J.-S. Tao, Y.-F. Zhang, Y. Wu, J. He // Chinese Pharm. J. – 2007. – Vol. 42 (4). – P. 301–303+304.
- Zhang Z. Quantitative Extraction Using an Internally Cooled Solid Phase Microextraction Device / Z. Zhang, J. Pawliszyn // Anal. Chem. – 1995. – Vol. 67. – P. 34–43.
- Comparison of simultaneous distillation extraction and solid-phase micro-extraction for determination of volatile constituents in tobacco flavor / K.-J. Zhong, W.-Z. Wei, F.-Q. Guo, L.-F. Huang // J. Cent. South Univ. T. – 2005. – Vol. 12, № 5. – P. 546–551.

В. Ракс, канд. хим. наук, Е. Моторкин, студент, В. Левчик, ведущий инж.,
В. Зайцев, д-р хим. наук, чл.-корр. НАН Украины,
КНУ имени Тараса Шевченко, Киев

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕНТОЛА В ЛЕДЕНЦАХ "ТРАВИСИЛ"

Подобраны условия жидкостной экстракции и газохроматографического определения ментола в леденцах "Трависил". Установлено, что ментол из водных растворов лучше извлекается гексаном. Газохроматографическое разделение происходит в изотермическом режиме на колонке HP-5. Содержание ментола рассчитано за методом внутреннего стандарта. Во всем рабочем диапазоне концентраций относительное стандартное отклонение не превышает 0,04, что коррелирует с литературными данными. Время хроматографического анализа составляет 6 мин. Найденное количество ментола в леденцах "Трависил" превышает данные, указанные на упаковке (2 мг).

Ключевые слова: жидкостная экстракция, ментол, газохроматографический анализ.

V. Raks, PhD, E. Motorykin, Student, V. Levchyk, lead engineer,
V. Zaitsev, Professor,
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

DETERMINATION OF MENTHOL IN CANDY "TRAVISIL"

Conditions of the liquid-liquid extraction and gaschromatography analysis of menthol in candy "Travisil" were optimized. Samples of candy "Travisil" was analyzed in these conditions.

Key words: liquid-liquid extraction, menthol, gaschromatography analysis.

УДК [543.422.3-76:543.421:543.427.4:543.068.53] + 546.98

О. Воловенко, аспирант, О. Запорожець, д-р хим. наук,
КНУ имени Тараса Шевченка, Київ

ВЗАЄМОДІЯ ПАЛАДІЮ(II) З ІММОБІЛІЗОВАНОЮ НА СИЛІКАГЕЛІ ЧЕТВЕРТИННОЮ АМОНІЙНОЮ СІЛЛЮ

Досліджено сорбцію паладію(II) з розбавлених водних розчинів тетрадециламоній нітратом, нековалентно іммобілізованім на поверхні на силікагелю (ТДАН-СГ) залежно від концентрації хлориду та кислотності середовища. Встановлено, що за умов утворення в розчині ацидокомплексу $[PdCl_4]^{2-}$, ізотерма сорбції має Н-тип та формально лінеаризується у координатах Ленгмюра з $a_{max} = 13$ мкмоль/г. Вилучення паладію(II) модифікованим сорбентом обумовлено утворенням на поверхні іонного асоціату складу $(TДАН)_2[PdCl_4]$.

Ключові слова: сорбція, паладій(II), четвертинна амонійна сіль.

Вступ. Паладій знаходить широке застосування у багатьох галузях промисловості, зокрема, у виробництві автомобільних каталізаторів, призначених для усунення шкідливих викидів двигунів внутрішнього згорання [1], як альтернатива золота у гальванічних елементах. У хімічній промисловості паладій є невід'ємною складовою схеми переробки нітратної кислоти, широко застосовується у виробництві синтетичних полімерів, зокрема каучуків та нейлону. Сплави, що містять паладій, знаходять використання у створенні паливних елементів [2]. Впродовж останніх 20 років Pd використовують у медицині для виготовлення зубних протезів та створення препаратів для лікування онкозахворювань [2]. Паладій належить до групи ксенобіотиків. Потрапляючи в організм людини викликає алергічні реакції, мутації, зниження імунітету і порушення обміну речовин [1, 3]. Тому контроль вмісту паладію у різноманітних об'єктах є актуальною задачею аналітичної хімії.

Низький вміст паладію у різноманітних об'єктах вимагає застосування для його визначення високочутливих методів, таких, як атомно-абсорбційний аналіз з електротермічною чи полуменевою атомізацією, мас-спектрометричний та атомно-емісійний з індуктивно-зв'язаною плазмою, нейтроноактиваційний та інші [4]. Однак застосування їх для рутинного аналізу обмежене високою вартістю обладнання та його обслуговування, необхідністю залучення висококваліфікованого персоналу. Перспективними вбачаються комбіновані спектроскопічні методи, що поєднують вилучення модифікованими сорбентами з наступним визначенням безпосередньо у фазі концентрату [4, 5]. Перевагами таких методів є висока чутливість (за рахунок концентрування аналіту), простота виконання, екологічна безпечність, низька вартість обладнання [6]. Для вилучення паладію застосовують сорбенти різної природи – неорганічні та синтетичні іонообмінні матеріали, активоване вугілля та кремнеземи, модифіковані органічними реагентами

різної природи, що містять донорні атоми азоту та(або) сірки [7]. Раніше органо-мінеральні аніоніти на основі силікагелів, модифікованих четвертинними амонійними солями (ЧАС), було запропоновано для вилучення і визначення аніонних поверхнево-активних речовин, а також кобальту, феруму і вісмуту у формі їх ацидокомплексів [8]. Відомо, що паладій також утворює ацидокомплекси з хлоридом, однак відомостей щодо застосування таких сорбентів для його вилучення та визначення у літературі не знайдено. Тому метою даної роботи було дослідити взаємодію паладію(II) з силікагелем, модифікованим ЧАС – тетрадециламоній нітратом (ТДАН-СГ). Цей сорбент було обрано з огляду на його фізичну та хімічну стійкість, високі швидкості седиментації та масообміну [9].

Реагенти та розчини. В роботі використовували гексан, хлороформ, тетрадециламоній нітрат (ТДАН) кваліфікації ч.д.а.; 5-(4-диметиламінобензиліден)-роданін (ДМАБР), кваліфікації ч.д.а.; оцтову та мурашину кислоти, кваліфікації х.ч.; HCl, NaOH, кваліфікації ос.ч.; мезопоруватий силікагель (СГ) SG-60 (Merck, Німеччина) з характеристиками: $S_{пит}=490$ м²/г; $d_{пор}=6,0$ нм; рН суспензії = 6,5–7,5. Робочі розчини паладію(II) готували розбавленням стандартного зразку, концентрацією 1,0 мг/мл (Фізико-хімічний інститут ім. О.В. Богатського НАН України) в 2,0 М хлоридній кислоті. Розчини необхідної концентрації готували розбавленням відповідних робочих розчинів безпосередньо перед початком аналізу.

Апаратура та обладнання. Спектри поглинання розчинів реєстрували спектрофотометром UNICO UV-VIS 2800 (США), спектри дифузного відбиття (СДВ) – за допомогою спектрофотометра SPECORD M40 (Carl Zeiss, Jena, Німеччина). Кислотність розчинів контролювали скляним електродом за допомогою "Иономера лабораторного И-160 М" (Беларусь). Зважування здійснювали на аналітичних терезах ABS 80-4 (Kern & Sohn GmbH, Німеччина). Розчини перемішували магнітною мішалкою MM-5 (Україна).

Методики досліджень. Модифікацію сорбенту ЧАС здійснювали з хлороформно-гексанової суміші відповідно до [9]. Ємність сорбенту (ТДАН-СГ) за модифікатором становила 25 ± 1 мкмоль/г.

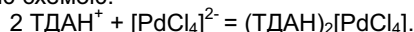
Сорбцію паладію(II) виконували у статичному режимі. Для цього 10,0 мл водного розчину солі металу певної концентрації та кислотності, 0,1 М відносно натрію хлориду, перемішували магнітною мішалкою впродовж 10 хв з 0,05–0,10 г сорбенту. Модифіковані таким чином сорбенти відділяли центрифугуванням і висушували на повітрі. Рівноважну концентрацію паладію(II) у розчині контролювали спектрофотометрично за поглинанням комплексу паладію(II) з реагентом ДМАБР при довжині хвилі 540 нм, відповідно до [10].

Значення величини сорбції (a , моль/г) паладію(II) модифікованим силікагелем, розраховували за формулою: $a = (C - [C]) \cdot V/m$, де C та $[C]$ – вихідна та рівноважна концентрації адсорбату в розчині відповідно, моль/л; V – об'єм розчину, л; m – маса сорбенту, г.

Результати та їхнє обговорення. Пробоїдготовка більшості об'єктів, що містять благородні метали, передбачає переведення останніх у ацидокомплекси. Відомо [7], що паладій у ступені окиснення +2 та +4 утворює стійкі хлоридні комплекси. Сполуки паладію(IV) стійкі лише у присутності сильних окисників. Залежно від концентрації хлориду та кислотності паладій(II) існує у формі аніону $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ та продуктів його гідролізу та аквації. При концентрації натрій хлориду $> 1,0$ моль/л у розчині домінує форма $[\text{PdCl}_4]^{2-}$, а при концентрації $0,1$ – $0,5$ моль/л співіснують дві форми – $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ та $[\text{PdCl}_3(\text{H}_2\text{O})]^-$. При концентрації паладію(II) у розчині $> 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л та $\text{pH} = 5$ – 6 відбувається гідроліз та утворення колоїдних часточок у розчині, а також зменшується відносний вміст моноядерних комплексів і зростає частка поліядерних [7, 11]. З метою з'ясування форми існування Pd(II) в хлоридних розчинах при меншій концентрації металу за допомогою програми Visual MINTEQ було розраховано форми його існування з урахуванням констант стійкості хлоридних комплексів [7]. Для розрахунків обрали концентрацію паладію 10 мкмоль/л та концентрацію хлорид-іону – $0,01$ – $0,2$ моль/л в діапазоні pH $0,0$ – $6,0$. За цих умов, найімовірніше, у розчині будуть присутні лише моноядерні форми комплексів. На підставі розрахунків встановлено, що паладій (II) існує переважно у формі $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ ($>95,5\%$) при концентрації хлориду $\geq 0,08$ моль/л в усьому обраному діапазоні кислотності. Сумарний вміст $[\text{PdCl}_3]^-$ та $[\text{PdCl}_2]^0$ не перевищує $4,5\%$, при цьому гідроліз, згідно розрахунків, не відбувається. За цих умов нами було встановлено, що кількісна сорбція $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ (98%) відбувається в діапазоні pH $0,0$ – $5,0$, при перемішуванні компонентів впродовж 10 хв [12]. Тому для подальших досліджень було обрано концентрацію хлориду $0,1$ моль/л та $\text{pH} = 1,0$.

Ізотерму сорбції $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ наведено на рис. 1. Видно, що вона може бути віднесена до Н1-типу [13], що може свідчити про хімічну взаємодію на межі розділу фаз. Ділянка ізотерми сорбції в діапазоні рівноважних концентрацій паладію(II) у розчині $2,0$ – $12,0$ мкмоль/л формально лінеаризується у координатах Ленгмюра з $a_{\text{max}} = 13$ мкмоль/г та константою сорбції – $4,7 \cdot 10^5$ л/моль.

Насичення на кривій досягається при співвідношенні $a_{\text{ТДАН}} : a_{\text{Pd(II)}} = 2 : 1$. Отже, можна припустити, що взаємодія $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ з іммобілізованим ТДАН відбувається за наступною схемою:



На рис. 2 наведено нормовані та оброблені за методом гетерохроматичної екстраполяції спектри поглинання розчину $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ (крива 1), іонного асоціату з хлороформно-гексанового розчину $(\text{ТДАН})_2[\text{PdCl}_4]^{2-}$

(крива 2), та спектри дифузного відбиття (у функції Кубелки – Мунка) немодифікованого (крива 3) та модифікованого СГ (крива 4), оброблених розчинами $[\text{PdCl}_4]^{2-}$. Видно, що спектр поглинання немодифікованого кремнезему (рис. 2, крива 3), обробленого розчином $[\text{PdCl}_4]^{2-}$, практично співпадає із спектром поглинання хлоридного комплексу паладію(II) у розчині ($\lambda_{\text{max}} = 280$ нм). Однак поява двох менш інтенсивних максимумів свідчить на користь утворення $[\text{PdCl}_3(\text{H}_2\text{O})]^-$ або $[\text{PdCl}_3\text{OH}]^{2-}$, для яких характерними є максимуми при довжинах хвиль 330 та 430 нм. Отже закріплення $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ на протоніваному при pH $1,0$ СГ, ймовірно, супроводжується утворенням гідролізованих форм паладію за рахунок входження до його координаційної сфери OH^- (або H_2O) груп поверхні (крива 3), що узгоджується із даними отриманими для адсорбованих хлоридних комплексів паладію на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ авторами [14].

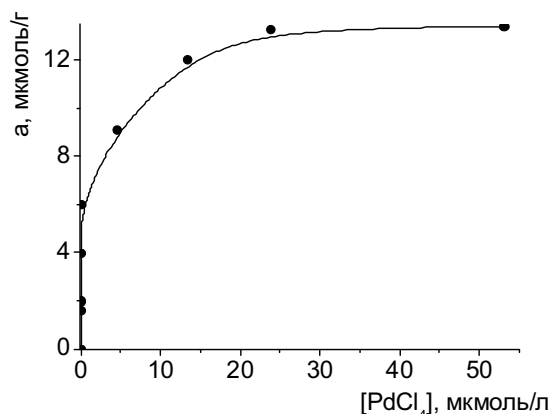


Рис. 1. Ізотерма сорбції $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ ТДАН-СГ.
 $a_{\text{ТДАН}} = 25$ мкмоль/г; $V/m = 100$ мл/г; $\text{pH} = 1,0 \pm 0,1$;
 $C_{\text{NaCl}} = 0,1$ моль/л; $T = 285 \pm 1$ К

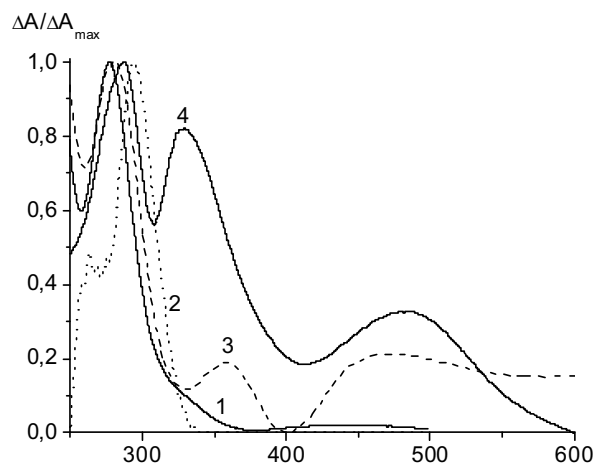


Рис. 2. Нормовані спектри поглинання $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ (1), хлороформно-гексанового розчину $(\text{ТДАН})_2[\text{PdCl}_4]^{2-}$ (2), а також спектри дифузного відбиття СГ (3) та ТДАН-СГ (4), оброблених розчинами $[\text{PdCl}_4]^{2-}$. $\text{pH} = 1,0 \pm 0,1$; V/m , мл/г: 250 (3), 1000 (4). Концентрація Pd(II), моль/л: $1,0 \cdot 10^{-4}$ (3), $5 \cdot 10^{-6}$ (4). $\Delta A = A_i - A_{600}$

У спектрі дифузного відбиття ТДАН-СГ, обробленого $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ (крива 4), спостерігаються смуги поглинання при довжинах хвиль 287 , 330 , та 480 нм, які є характерними саме для тетрахлоропаладата у розчині [14, 15]. Тому, можна стверджувати, що вилучення паладію(II) з розчину відбувається за рахунок утворення на поверхні іонного асоціату складу $(\text{ТДАН})_2[\text{PdCl}_4]$.

Отже, дослідження сорбції паладію(II) з розбавлених розчинів показало, що за оптимальних умов вилу-

чення Pd кількісно вилучається у формі $[PdCl_4]^{2-}$ та закріплюється на поверхні ТДАН-СГ у формі іонного асоціату складу $(ТДАН)_2[PdCl_4]$.

Список використаних джерел

1. Dubiella-Jackowska A. Platinum Group Elements: A Challenge for Environmental Analytics / Dubiella-Jackowska A., Polkowska Z., Namieśnik J. // Pol. J. Environ. Stud. – 2007. – Vol. 16, № 3. – P. 329–345.
2. Zereini F. Palladium Emissions in the Environment Analytical Methods, Environmental Assessment and Health Effects / F. Zereini, F. Alt (Eds.) // Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg, New York, 2006. – 640 p.
3. Ravindra K. Platinum group elements in the environment and their health risk / K. Ravindra, L. Bencs, R. Van Grieken. // Sci. Total Environ. – 2004. – Vol. 318, № 1-3. – P. 1–43.
4. Моходоева О.Б. Сорбционное концентрирование в комбинированных методах определения благородных металлов / О.Б. Моходоева, Г.В. Мясоедова, И.В. Кубракова // Журн. аналит. химии. – 2007. – Т. 62, № 7. – С. 679–695.
5. Barefoot R.R. Recent advances in the determination of the platinum group elements and gold / R.R. Barefoot, J.C. Van Loon // Talanta. – 1999. – Vol. 49, № 1. – P. 1–14.
6. Вода. Индикаторные системы / [В. М. Островская, О. А. Запорожец, Г. К. Будников, Н. М. Чернавская]; под ред. Ю. А. Арского. – М.: ВИНТИ РАН, ЭКОНИКС, 2002. – 256 с.
7. Золотов Ю.А. Аналитическая химия металлов платиновой группы: Сборник обзорных статей / Сост. и ред. Ю.А. Золотов, Г.М. Варшал, В.М. Иванов. – М.: Едиториал УРСС, 2003. – 592 с.

8. Zaporozhets O.A. Silica gel and cellulose loaded with bis-quaternary ammonium salts as sensitive reagents for iron, bismuth and anionic surfactants determination in water / O.A. Zaporozhets, O.Yu. Nadzhafova, V.V. Verba et al. // Int. J. Environ. Anal. Chem. – 1999. – Vol. 74, № 1–4. – С. 243–254.

9. Запорожец О.А. Твердофазно-спектрофотометрическое и тест-определение сосуществующих форм фосфора в воде / О.А. Запорожец, Л.С. Зинько, И.А. Качан // Журн. аналит. химии. – 2007. – Т. 62, № 12. – С. 1271–1275.

10. Gilbert H. Ayres. Spectrophotometric Determination of Palladium(II) with 5-(p-dimethylaminobenzylidene)-rhodanine / Gilbert H. Ayres, Banarasi D. Narang. // Analyt. Chim. Acta. – 1961. – Vol. 24. – P. 241–249.

11. Троицкий С.Ю. Структура полиядерных гидроксокомплексов палладия(II), образующихся при щелочном гидролизе его хлоридных комплексов / С.Ю. Троицкий, А.Л. Чувилин, Д.И. Кочубей и др. // Известия РАН, сер. химическая. – 1995. – № 10. – С. 1901–1905.

12. Воловенко О.Б. Визначення палладію у відпрацьованих електролітах комбінованими сорбційно-спектроскопічними методами / О.Б. Воловенко, О.А. Запорожець, В.В. Семашко та ін. // Вісник Черкаського університету, серія "Хімічні науки". – 2013. – № 14 (267). – С. 25–32.

13. Парфит Г. Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел / Г. Парфит, К. Рочестер // Пер. с англ. – М.: Мир, 1986. – 475 с.

14. Взаимодействие хлоридных комплексов Pt(IV) и Pd(II) в водном растворе и на поверхности $\gamma-Al_2O_3$ / О.Б. Бельская, Т.И. Гуляева, А.Б. Арбузов, В.К. Дуплякин // Кинетика и катализ. – 2010. – том 51, № 1. – С. 114–122.

15. Печенюк С.И. Сорбционно-гидролитическое осаждение платиновых металлов на поверхности неорганических сорбентов / С.И. Печенюк. – Л.: Наука, 1991. – 248 с.

Надійшла до редколегії 11.06.13

О. Воловенко, аспирант, О. Запорожець, д-р хим. наук, КНУ имени Тараса Шевченка, Киев

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПАЛЛАДИЯ(II) С ИММОБИЛИЗИРОВАННОЙ НА СИЛИКАГЕЛЕ ЧЕТВЕРТИЧНОЙ АММОНИЕВОЙ СОЛЬЮ

Исследована сорбция палладия(II) из водных разбавленных растворов нитратом тетрадециламмония, нековалентно иммобилизованным на поверхности силикагеля. В зависимости от концентрации хлорида натрия и pH среды рассчитаны формы существования палладия (II) в разбавленных растворах. Установлено, что при концентрации металла 10 мкмоль/л и pH 0,0–6,0 Pd находится в растворе в форме $[PdCl_4]^{2-}$. Изотерма сорбции $[PdCl_4]^{2-}$ принадлежит к H-типу и формально линейаризована в координатах Ленгмюра с $a_{max} = 13$ мкмоль/г. Извлечение металла модифицированным сорбентом обусловлено образованием на его поверхности ионного асоциата состава $(ТДАН)_2[PdCl_4]$.

Ключевые слова: сорбция, палладий(II), четвертичная аммониевая соль.

О. Volovenko, PhD student, O. Zaporozhets, Professor, Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

THE INTERACTION OF PALLADIUM(II) WITH QUATERNARY AMMONIUM SALT IMMOBILISED ONTO SILICA GEL SURFACE

The adsorption of palladium(II) from diluted solution with tetradecyl ammonium nitrate immobilized onto silica gel (TDAN-SG) depending on chloride concentration and acidity of aqueous solution was investigated. The isotherm of adsorption of Pd(II) in form of acydo complex $[PdCl_4]^{2-}$ onto TDAN-SG has a H1-type. This isotherm is formally described by a Langmuir equation and linearized in the coordinates $[C]/a-[C]$ with $a_{max}=13 \mu mol g^{-1}$. The Palladium (II) recovers from solution due to the formation of ion associate $(ТДАН)_2[PdCl_4]$ onto modified sorbent surface.

Key words: sorption, palladium(II), quaternary ammonium salt.

УДК 543.432'831

А. Трохименко, аспирант, О. Запорожець, д-р хім. наук, КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

ЙОДОМЕТРИЧНЕ ТВЕРДОФАЗНО-СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ТІОЦІАНАТУ З ВИКОРИСТАННЯМ ПІНОПОЛІУРЕТАНУ, ЯК СОРБЕНТУ

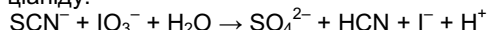
Розроблено методику йодометричного твердофазно-спектрофотометричного визначення тіоціанату у водах з межею виявлення $3,0 \text{ мкг/дм}^3$, що включає окиснення тіоціанату йодатом, наступне додавання до реакційної суміші надлишку йодиду і детектування надміру окисника на пінополіуретані.

Ключові слова: тіоціанат, твердофазна екстракція, пінополіуретан.

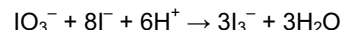
Вступ. Пряма і непряма йодометрія у розчинах використовується в аналітичній практиці для титриметричного та спектрофотометричного визначення окисників і відновників [1]. Спектрофотометрична йодометрія ґрунтується на детектуванні Йоду у формі I_3^- ($\epsilon_{290}=38970$ та $\epsilon_{350}=25750 \text{ дм}^3/\text{моль см}$) або йод-крохмального комплексу ($\epsilon_{590}=40000\text{--}45000 \text{ дм}^3/\text{моль см}$). Останній варіант є чутливішим, але менш точним. Це зумовлено тим, що крохмаль є сумішшю амілози ($\lambda_{max}=620\text{--}680 \text{ нм}$) та амілопектину ($\lambda_{max}=520\text{--}555 \text{ нм}$).

Тіоціанат є досить токсичним, його ГДК становить $0,1 \text{ мг/дм}^3$. Описано йодометричні спектрофотометричні методики непрямого визначення тіоціанату у природних

водах, що включає його окиснення перманганатом [2] чи йодатом [3] у сірчанокислому середовищі до сульфату і ціаніду:



з наступним додаванням до реакційної суміші надлишку йодиду



та фотометричним йодометричним детектуванням надлишку окисника.

Повнота окиснення тіоціанату йодатом залежить від кислотності середовища, температури і часу витримування розчинів. За кімнатної температури ($\sim 293 \text{ K}$) при концентрації сульфатної кислоти $0,02 \text{ M}$ повне окиснення заве-

ршується впродовж 50 хв, при 303, 313 і 323 К цей час скорочується відповідно до 30, 20 і 5 хв. [3].

Підвищення чутливості та вибіркової методик досягається концентруванням із застосуванням рідинної і твердофазної екстракції [4]. Як носії, у твердофазній екстракції використовують неорганічні і органічні сорбенти різної природи [5, 6]. Йод з водних розчинів ефективно вилучається, зокрема, пінополіуретаном на основі поліетерів (ППУ) [7–10]. Показано [9, 10], що сорбція мікрокількостей Йоду на ППУ відбувається за екстракційним механізмом і обумовлена донорно-акцепторною взаємодією Йоду з Оксигеном поліетерних ланок, що є π -донорами електронів.

Максимальна ємність ППУ на вертикальній прямолінійній ділянці ізотерми Н1-типу становить 15 мкмоль/г Йоду [9]. Забарвлення дисків ППУ змінюється від білого до жовто-коричневого різної інтенсивності. Інтенсивність смуги з $\lambda_{\max}=370$ нм зберігається стабільною впродовж більше, ніж двох діб. Це свідчить про можливість визначення Йоду та інших речовин, в результаті хімічних перетворень яких утворюється еквівалентна кількість Йоду, методом твердофазної спектрофотометрії детектуванням Йоду на поверхні сорбенту. У разі інструментальної реєстрації лінійна залежність аналітичного сигналу від концентрації Йоду спостерігається у діапазоні 0,3–48,0 мкг в аликвотній частині розчину проби.

Згадані результати покладено в основу твердофазно-спектрофотометричної методики непрямого визначення тіоціанату за поглинанням Йоду на поверхні ППУ у природних водах після відповідної пробопідготовки. Застосування ППУ для твердофазного визначення мікрокількостей тіоціанату в літературі не виявлено.

Мета роботи – розробка йодометричної твердофазно-спектрофотометричної методики визначення тіоціанату у природних водах.

Методи та об'єкти дослідження. Всі реагенти були кваліфікації х.ч. Розчини готували на деаерованій воді, одержаній пропусканням через неї потоку аргону. Розчин 0,1 М тіоціанату калію готували за наважкою з наступною стандартизацією методом Фольгарда [11]. Стандартний 0,1 М водний розчин йодату калію готували розчиненням точної наважки препарату KIO_3 . Робочі розчини готували розбавленням дистильованою водою вихідних розчинів. Розчини йодиду калію, сульфатної кислоти і інших реагентів готували згідно [11]. Розчин йодиду калію зберігали в холодильнику в скляній з темного скла. Світлопоглинання розчинів реєстрували спектрофотометром СФ-26, спектри світлопоглинання – спектрофотометром Specord M-40. Електронні спектри Йоду на ППУ вимірювали відносно вихідної таблетки ППУ і обробляли методом гетерохроматичної екстраполяції.

ППУ на основі поліетерів нарізали у формі дисків діаметром 15 мм та висотою 3,0 мм (середня маса дисків 0,024–0,025 г) і перед використанням промивали 1,0 М сульфатною кислотою, водою і ацетоном [8].

Для перебігу реакції окиснення тіоціанату до його водних розчинів додавали певну кількість йодату і сірчаної кислоти, витримували при заданій температурі (283–323 К) впродовж фіксованого часу. Реакцію надлишку окисника (йодату) з йодидом і сорбцію утвореного Йоду здійснювали з використанням медичного шприца і ділильної воронки [10] з метою запобігання перебігу фонових реакцій між йодидом і киснем повітря. До 1,0–9,0 см^3 розчину підготовленої проби шприцом ємністю 10,0 см^3 додавали 1,0 см^3 0,5 М йодиду калію і воду до загального об'єму 10 см^3 , перемішували і витримували впродовж 30 с. Далі розчин зі шприца через септу переносили у ділильну воронку, при цьому зайве повітря з ділильної воронки виштовхується через компенсуючу голку-капіляр. Відкривали кран воронки і пропускали

розчин зі швидкістю 2,5 $\text{см}^3/\text{хв}$ крізь диск сорбенту ППУ. Сорбент вилучали, віджимали між аркушами фільтрувального паперу, вміщували в кювету спектрофотометра для твердих зразків і фотометрували. Розсіювання світла твердою матрицею враховували застосуванням методу гетерохроматичної екстраполяції.

Результати та їх обговорення. Побудова градуювального графіка. Для побудови градуювального графіка у скляні шприці відбирають від 0 до 8,0 см^3 $7,5 \cdot 10^{-6}$ М розчину тіоціанату, додають по 1,0 см^3 $6,0 \cdot 10^{-5}$ М розчину йодату і 1,0 см^3 0,2 М розчину сульфатної кислоти і воду до загального об'єму 10 см^3 . Одержані розчини перемішують і витримують на водяній бані при 313 К впродовж 30 хв. Після охолодження до кімнатної температури у кожний шприц вносять 1,0 см^3 0,04 М розчину йодиду калію, перемішують і витримують впродовж 30 с. Далі Йод, що утворився, сорбують на ППУ і реєструють світлопоглинання сорбенту, як описано вище. За аналітичний сигнал приймають значення $\Delta A = A_0 - A_x$ при 370 нм, де A_0 – значення оптичної густини нульової (холостої) проби за відсутності тіоціанату при $C_{\text{IO}_3} = 1,6 \cdot 10^{-6}$ М, A_x – значення оптичної густини ППУ при введенні в систему певної кількості тіоціанату. Градуювальний графік описується рівнянням: $\Delta A = (-8,67 \pm 3,16) \cdot 10^{-3} + (3,79 \pm 0,06) \cdot C$ ($R^2 = 0,998$), де C – концентрація тіоціанату, $\text{мг}/\text{дм}^3$. Лінійність градуювального графіка спостерігали до концентрації тіоціанату у пробі води 0,3 $\text{мг}/\text{дм}^3$ при об'ємі аликвоти проби 8,0 см^3 . Межа виявлення, розрахована за 3 σ -критерієм, становить 3 $\text{мг}/\text{дм}^3$.

Приклад залежності оптичної густини ППУ від концентрації тіоціанату наведено на рисунку.

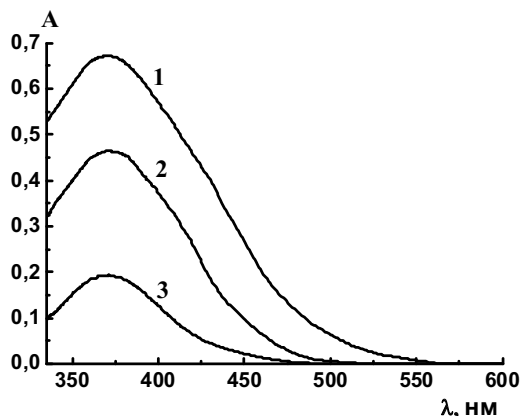


Рис. Електронні спектри поглинання ППУ за відсутності (1) та у присутності (2, 3) тіоціанату в розчині. $C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,02$ М; $C_{\text{IO}_3} = 6,0 \cdot 10^{-6}$ М; $C_{\text{I}} = 4 \cdot 10^{-3}$ М; C_{SCN^-} $\text{мг}/\text{дм}^3$: 1 – 0; 2 – 0,14; 3 – 0,23. $V_{\text{водн. розчину}} = 10 \text{ см}^3$; $m_{\text{ППУ}} = 0,020 \pm 0,001$ г

Заважаючий вплив супутніх компонентів. Визначенню 0,2 $\text{мг}/\text{дм}^3$ тіоціанату практично не заважають сульфати і хлориди лужних і лужноземельних металів у тих кількостях, у яких вони, зазвичай, присутні у поверхневих водах, а також гумінові кислоти в їх насичених розчинах ($\sim 1 \text{ мг}/\text{дм}^3$). Солі Cu(II) і Fe(III) заважають визначенню внаслідок їх здатності окиснювати йодид і зв'язувати SCN^- у комплекси. У присутності $8 \cdot 10^{-3}$ М фториду визначенню не заважає 40 $\text{мг}/\text{см}^3$ Fe(III) . Заважаючий вплив Mn(II) обумовлений його взаємодією у сульфатноокислому середовищі з йодатом. Pb(II) викликає помутніння розчинів внаслідок утворення малорозчинного сульфату плумбуму. Заважаючий вплив $\geq 400 \text{ мкг}/\text{см}^3$ нітриту усувається введенням 1,0 см^3 0,5 М розчину сульфамінової кислоти. Сульфід, сульфат і ціанід, які відновлюють йодат, також заважають визначенню. Однак, їх вплив значною мірою усувається продуванням азоту крізь підкислений сульфатною кис-

лотою розчин, що аналізують. Фториди, хлориди, броміди, нітрати, сульфати, фосфати і арсенати не заважають у кількостях ≤ 200 мкг/см³.

Раніше нами показано [8], що сорбція гідрофобного Йоду на ППУ є досить селективною. Компоненти вод, що не впливають на стан молекулярного Йоду у водному розчині, не проявляють суттєвого впливу також і на його вилучення ППУ. Хлориди і броміди, що утворюють з Йодом комплекси складу ClI_2 і BrI_2 з константами стійкості $1,7 \text{ дм}^3/\text{моль}$ і $3,5 \text{ дм}^3/\text{моль}$ відповідно, не проявляють впливу на вилучення Йоду завдяки високій спорідненості останнього до ППУ. Навіть із розчинів трийодидних комплексів ($K=736 \text{ дм}^3/\text{моль}$) Йод на ППУ сорбується у молекулярній формі [7, 8].

Перевірено придатність розробленої методики для визначення добавок тiocіанату в річковій, озерній і бюветній водах.

Методика визначення тiocіанату в природних водах. У скляний шприц відбирають $8,0 \text{ см}^3$ підготовленої проби води, нейтралізують розчин кількома краплями $0,2 \text{ М}$ розчину сульфатної кислоти, додають $1,0 \text{ см}^3$ $0,6 \cdot 10^{-4} \text{ М}$ розчину йодату і $1,0 \text{ см}^3$ $0,2 \text{ М}$ розчину сульфатної кислоти і воду до загального об'єму $\sim 10 \text{ см}^3$. Одержані розчини перемішують і витримують на водяній бані при 313 К впродовж 30 хв. Після охолодження усі подальші операції виконують, як при побудові градуального графіка.

Оптимізація пробопідготовки. Пробопідготовку природних вод здійснювали за модифікованою методикою, описаною у роботах [8, 9]. Для цього в мірну колбу ємністю 50 см^3 вводили пробу досліджуваної води об'ємом $40,0 \text{ см}^3$, додавали тiocіанат до його концентрації $0\text{--}0,45 \text{ мг/дм}^3$, $1,0 \text{ см}^3$ $5,0 \text{ М}$ розчину NaOH і доводили дистильованою водою до мітки. Суміш центрифугували впродовж 5 хв, осад відкидали, а в розчині визначали вміст тiocіанат-іонів, як описано вище.

Результати визначення добавок тiocіанату в природній воді наведено в таблиці.

З таблиці видно, що у пробах відсутні домішки, що заважають визначенню тiocіанату. Порівняно з йодометричним спектрофотометричним визначенням у водному розчині ($\text{MB}=0,07 \text{ мг/дм}^3$) [2] розроблена йодометрична твердофазно-спектрофотометрична методика є більш чутливою ($\text{MB}=0,003 \text{ мг/дм}^3$). Методика дозволяє контролювати вміст тiocіанату у природних водах на рівні і нижче ГДК.

А. Трохименко, аспірант, О. Запорожець, д-р хим. наук,
КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

ИОДОМЕТРИЧЕСКОЕ ТВЕРДОФАЗНО-СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТИОЦИАНАТА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПЕНОПОЛИУРЕТАНА В КАЧЕСТВЕ СОРБЕНТА

Разработана методика йодометрического твердофазно-спектрофотометрического определения тiocіаната в водах с пределом определения $3,0 \text{ мкг/дм}^3$, включающая окисление тiocіаната йодатом, последующее прибавление к реакционной смеси избытка йодида и детектирование избытка окислителя на пенополиуретане.

Ключевые слова: тiocіанат, твердофазная экстракция, пенополиуретан.

A. Trohimenko, PhD-Student, O. Zaporozhets, Professor,
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

IODIMETRIC SOLID-SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF THIOCYANATE USING POLYURETHANE FOAM AS A SORBENT

Methods iodometric solid-spectrophotometric determination of thiocyanate in water with a limit of detection of $3,0 \text{ мкг/дм}^3$ was developed. Method involves oxidation of thiocyanate by iodate, following adding to the reaction mixture excess iodide and detection of excess oxidant on the polyurethane foam.

Key words: thiocyanate, solid phase extraction, polyurethane foam.

Таблиця

Результати визначення добавок тiocіанату в природних водах ($n=4$, $P=0,95$)

Проба води	Концентрація SCN^- , мг/дм^3		S_R
	Введено	Знайдено	
Свердловина 1	—	$<0,005$	—
—	0,050	$0,055 \pm 0,005$	0,10
—	0,080	$0,085 \pm 0,005$	0,08
Свердловина 2	—	$<0,005$	—
—	0,050	$0,050 \pm 0,005$	0,10
—	0,080	$0,085 \pm 0,005$	0,08
Свердловина 3	—	$<0,005$	—
—	0,050	$0,048 \pm 0,005$	0,10
—	0,080	$0,078 \pm 0,005$	0,08
Озерна	—	$<0,005$	—
—	0,050	$0,053 \pm 0,005$	0,10
—	0,080	$0,079 \pm 0,005$	0,08
Річкова	—	$<0,005$	—
—	0,050	$0,055 \pm 0,005$	0,10
—	0,080	$0,082 \pm 0,005$	0,08
—	0,100	$0,100 \pm 0,010$	0,10

Список використаних джерел

1. Уильямс У. Дж. Определение анионов: [Монография] / Уильямс У. Дж. — М.: Химия, 1982. — 621 с.
2. Miura Y. Spectrophotometric determination of micro amounts of thiocyanate via permanganate reaction / Y. Miura, T. Koh // Bull. Chem. Soc. Japan. — 1986. — Vol. 59, No. 3. — P. 741–745.
3. Запорожець О. А. Непрямое спектрофотометрическое определение тiocіанат-ионов по йод-крахмальной реакции / О. А. Запорожець, А. Ю. Трохименко // Химия и технология воды. — 2008. — Т. 30, № 5. — С. 544–551.
4. Запорожець О. А. Имобилизация аналитических реагентов на поверхности носителей / О. А. Запорожець, О. М. Гавер, В. В. Сухан // Успехи химии. — 1997. — Т. 66, № 7. — С. 702–712.
5. Arena M. P. Rapid, specific determination of Iodine and Iodide by combined solid-phase extraction/diffuse reflectance spectroscopy / M. P. Arena, M. D. Porter, J. S. Fritz // Anal. Chem. — 2002. — Vol. 74, No. 1. — P. 185–190.
6. Gazda D. B. Investigation of the iodine-poly(vinylpyrrolidone) interaction employed in the determination of biocidal iodine by colorimetric solid-phase extraction / D. B. Gazda, R. J. Lipert, J. S. Fritz, M. D. Porter // Anal. Chim. Acta. — 2004. — Vol. 510, No. 2. — P. 241–247.
7. Braun T. J. Polyurethane foam sorbents in separation science / T. J. Braun, Y. D. Navratil, A. B. Farag. — Boca Raton: CRC Press, 1985. — 219 p.
8. Дмитриенко С. Г. Пенополиуретаны в химической анализе: сорбция различных веществ и ее аналитическое применение / Дмитриенко С. Г., Золотов Ю. А. // Успехи химии. — 2002. — Т. 71, № 2. — С. 180–197.
9. Трохименко А. Ю. Прямая та непряма твердофазно-спектрофотометрична йодометрія для визначення форм йоду, відновників та окисників / А. Ю. Трохименко, О. А. Запорожець // Доповіді НАН України. — 2013. — № 2. — С. 125–132.
10. Трохименко А. Ю. Прямая та непряма твердофазно-спектрофотометрична йодометрія для визначення форм йоду, відновників та окисників / А. Ю. Трохименко, О. А. Запорожець // Вісник Львівського університету. Серія хімічна. — 2012. — Т. 53. — С. 185–191.
11. Коростелев П. П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ: [Монография] / П. П. Коростелев. — М.: Наука, 1964. — 398 с.

Надійшла до редколегії 11.07.13

УДК 543. 544; 547.594

В. Левчик, провідний інж., М. Зуй, канд. хім. наук,
КНУ імені Тараса Шевченка, Київ**КАПІЛЯРНА РІДИННА МІКРОЕКСТРАКЦІЯ ДЛЯ КОНЦЕНТРУВАННЯ БЕНЗОФЕНОНУ**

Показано можливість застосування капілярної рідинної мікроекстракції бензофенону з його подальшим газохроматографічним визначенням для аналізу вод. Оптимізовано умови і розраховано кількісні характеристики мікроекстракції. Розроблено методику капілярної мікроекстракції бензофенону, яка перевірена методом введено-знайдено для модельних розчинів бензофенону. Методика характеризується задовільною точністю і відтворюваністю.

Ключові слова: капілярна рідина мікроекстракція, бензофенон, газова хроматографія.

Вступ. Бензофенон (БФ) та його похідні використовують як фотостабілізатори, тобто вони здатні захищати різні речовини та матеріали від шкідливої дії УФ-випромінювання [1]. Тому ці речовини входять до складу сонцезахисних косметичних засобів, їх додають до деяких барвників, емалей, пігментів, полімерних матеріалів для захисту від УФ-світла [2–7]. БФ є метаболітом більшості УФ-фільтрів, що мають в своїй структурі дифенілкетон. Незаміщений БФ може бути присутнім в протипілептичному засобі фенотіні (або дифенілгідантоїні) як домішка, що утворюється при окисненні основної речовини.

В результаті застосування ліків, косметичних засобів, барвників, полімерів та інших виробів дифенілкетони можуть потрапляти в довкілля і в організм людини. Токсикологічні характеристики бензофенонів вивчені мало, але відомо, що ці речовини здатні накопичуватися в організмі людини, спричиняючи руйнування ендокринної системи, призводячи до алергічних наслідків: подразнення шкіри, болі у горлі тощо [4, 8–10]. Тому актуальною є розробка нових високоефективних методів пробопідготовки та визначення дифенілкетонів в різних складних матрицях.

Для визначення бензофенонів використовують газову хроматографію (ГХ) з полуменево-іонізаційним (ПІД) [11], мас-спектрометричним (МС) детектором [2–5, 7, 12, 13], високоефективну рідинну хроматографію (ВЕРХ) з флуоресцентним [1, 8, 9] та МС детектуванням [14, 15]. Для попереднього виділення та концентрування бензофенонів з різних складних матриць, де він може знаходитися в мікро- і нанокількостях, застосовують методи рідинної [2–5] та твердофазної екстракції та мікроекстракції [7, 15–17].

Метою данної роботи було дослідити можливість застосування капілярної рідинної мікроекстракції (КРМЕ) для виділення та концентрування незаміщеного бензофенону з водних матриць та подальшим його ГХ/ПІД визначенням.

Об'єкти і методи дослідження. У роботі використовували БФ фірми "Merck", органічні розчинники та реактиви: гексан, толуол, метанол, бензол, хлороформ, хлорид натрію кваліфікації "х.ч.". В роботі застосовували гелій газоподібний (стиснений), марки 5,5, чистоти 99,9995%; водень газоподібний технічний, марки А, чистоти: 99,99%; повітряний компресор OMA OL 2/25 (Італія).

Мембранні поліпропіленові капіляри були люб'язно надані нам фірмою "Membrana GmbH" (Wuppertal, Німеччина). Капіляри мали наступні характеристики: внутрішній діаметр – 1,175 мм; товщина стінок – 0,3 мм; середній розмір пор – 0,2 мкм.

Аналіз досліджуваних проб проводили на газовому хроматографі Agilent Technologies 6890 N. Параметри газохроматографічного аналізу були наступними: капілярна колонка HP-5 довжиною 30 м, внутрішній діаметром 0,32 мм, товщиною нерухомої фази 0,25 мкм. Газ-носії – гелій, швидкість потоку 3 мл/хв. Температура печі – 70°C, 70–200°C (25 °C/хв), 200°C (1,3 хв), температура випарника – 250°C, режим без ділення потоку (Splitless). Детектор полуменево-іонізаційний (ПІД), температура ПІД – 300°C.

Приготування розчинів. Стандартний розчин БФ (1 мг/мл) готували розчиненням наважки 0,01 г в 10 мл метанолу. Розчин бензофенону з концентрацією 100 мг/л готували розведенням вихідного розчину метанолом. Розчини з меншою концентрацією готували шляхом розведення стандартних розчинів дистильованою водою. Розчин NaCl (25%) готували розчиненням відповідної наважки у дистильованій воді.

Підготовка капілярів для мікроекстракції. Мембранний капіляр розрізали на частини довжиною 32 мм, очищали за допомогою ультразвуку в ацетоновому розчині впродовж 20 хв. Далі капіляри висушували на повітрі і зберігали в закритій склянці у темному місці.

Проведення капілярної мікроекстракції БФ. У віалі ємністю 10 мл додавали по 10 мл розчину БФ певної концентрації (0,2–2,0 мг/л). Безпосередньо перед мікроекстракцією капіляр занурювали в органічний розчинник, який використовували для його імпрегнації в порах мембрани. Далі капіляр запаювали з одного боку, заповнювали тим же розчинником (40–50 мкл), закріплювали в системі і проводили мікроекстракцію. Для підвищення ефективності мікроекстракції проводили перемішування водного розчину аналіту за допомогою магнітної мішалки. Тривалість мікроекстракції становила 15 хв. Після чого відбирали 1 мкл екстракту за допомогою мікрошприца і інjektували у газовий хроматограф.

Результати та їхнє обговорення. Експериментальні умови хроматографічного розділення БФ були визначені з урахуванням даних літератури [2]. Для отримання кращої форми хроматографічного піка БФ та підвищення аналітичного сигналу умови хроматографування були оптимізовані шляхом варіювання ступеня ділення потоку, регулювання швидкості потоку газу-носія, підбором температурного режиму печі. Встановлено, що оптимальне розділення досягається при швидкості потоку газу-носія 45 см/с (3 мл/хв), без ділення потоку та в градієнтному режимі. Початкова температура печі – 70°C, зі швидкістю нагрівання 25°C/хв збільшується до 200°C. За цих умов фактор асиметрії отриманого піка БФ наближається до одиниці, час утримування БФ становить 6 хв.

Були оптимізовані умови КРМЕ дифенілкетону. Як видно з рисунку 1, оптимальним розчинником для мікроекстракції БФ є толуол. Це цілком узгоджується з даними літератури [2]. Толуол є найкращим розчинником при використанні поліпропіленових мембранних капілярів, оскільки він добре імпрегується в порах мембрани. Також за своєю природою і БФ, і толуол є слабо полярними, а екстракція відбувається за принципом "подібне розчиняється в подібному". Застосування хлороформу і гексану також можливо при мікроекстракції БФ, але екстракція даними розчинниками проходить гірше (рис. 1).

Був визначений оптимальний час мікроекстракції аналіту. З рис. 2 видно, що зі збільшенням часу мікроекстракції від 5 до 35 хв відбувається посилення аналітичного сигналу БФ.

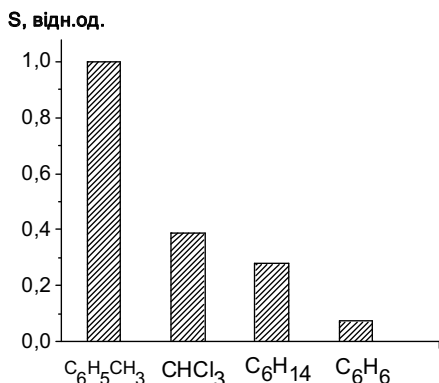


Рис. 1. Залежність аналітичного сигналу (площі піка) БФ від природи органічного розчинника. $C_{\text{БФ}} = 0,5$ мг/л.

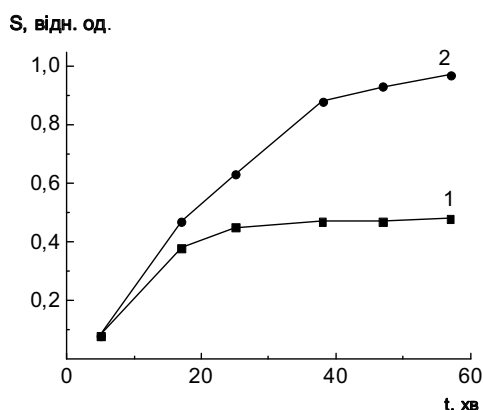


Рис. 2. Залежність площі піка БФ від тривалості мікроекстракції. $C_{\text{БФ}}, \text{мг/л}: 0,2$ (1), $0,5$ (2).

Екстракційна рівновага встановлюється впродовж 35–45 хв. Але при збільшенні тривалості мікроекстракції до 30 хв і більше толуол може частково випаровуватися. Таким чином, змінюється концентрація аналіту в розчині, відтворюваність результатів погіршується. Тому в подальших дослідженнях мікроекстракцію проводили впродовж 20 хв. При цьому мікроекстракційна рівновага ще не досягається. Але з літератури відомо, якщо спостерігається пряmlinійна залежність між аналітичним сигналом аналіту, що екстрагується в органічну фазу, та початковою концентрацією аналіту в пробі, то можливо проведення мікроекстракції в нерівноважних умовах при точному дотриманні всіх параметрів мікроекстракції для всіх розчинів [18].

Також з літератури відомо [18], що при збільшенні інтенсивності перемішування розчину мікроекстракція відбувається повніше. Це пов'язано з посиленням швидкості дифузії молекул аналіту з глибини розчину до мембранного капіляру. Для КРМЕ БФ було обрано високу швидкість перемішування – 900–950 об./хв.

Загальновідомо, що додавання сильних електролітів часто покращує екстракцію органічних речовин. Було досліджено вплив концентрації сильного електроліту NaCl на ефективність вилучення БФ (рис. 3). Встановлено, що при збільшенні концентрації NaCl вилучення аналіту з водного розчину зменшується. Це може бути пояснено низькою полярністю незаміщеного дифенілкетону та його малою розчинністю у воді.

Також був вивчений вплив pH водного середовища на ефективність мікроекстракції БФ. Оптимальним інтервалом pH для КРМЕ аналіту було обрано межі 4–6 (рис. 4), зменшення сигналу в кислому середовищі можна пояснити частковим протонуванням кисню карбонільної групи дифенілкетону. В сильнолужному середовищі можливе руйнування БФ киснем повітря.

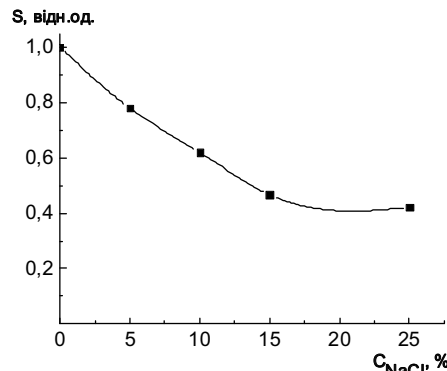


Рис. 3. Залежність площі піка БФ від концентрації хлориду натрію. $C_{\text{БФ}} = 0,5$ мг/л.

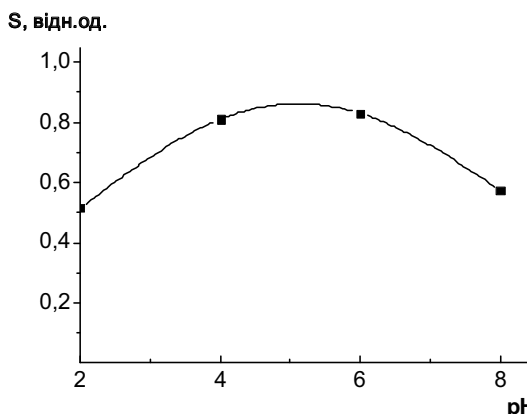


Рис. 4. Залежність аналітичного сигналу БФ від pH розчину, $C_{\text{БФ}} = 0,5$ мг/л.

Для визначення БФ після КРМЕ використовували градувальний графік, рівняння якого – $S = (84 \pm 5) + (312 \pm 8) \cdot C_{\text{БФ}}$, де $C_{\text{БФ}}$ – концентрація БФ, мг/л; $R^2 = 0,999$. Межа виявлення бензофенону за 3s- критерієм становить 0,06 мг/л. Кількісні характеристики мікроекстракції дифенілкетону наведено в табл. 1.

Таблиця 1
Кількісні характеристики мікроекстракції бензофенону.

$C_{\text{БФ}}, \text{мг/л}$	K_p	$R, \%$
0,3	70,0	22,6
0,5	63,2	20,2
0,7	58,1	18,9

За методом введено-знайдено були проаналізовані водні розчини БФ після капілярної мікроекстракції. Результати аналізу наведено в табл. 2.

Таблиця 2
Результати аналізу модельних водних розчинів бензофенону ($n=3$, $P=95\%$).

Концентрація БФ, мг/л		Sr
Введено	Знайдено	
0,2	$0,20 \pm 0,03$	0,08
0,4	$0,40 \pm 0,03$	0,06

Висновок. Показана можливість використання капілярної рідинної мікроекстракції бензофенону з подальшим ГХ/ПІД визначенням. Оптимізовано умови та отримано кількісні характеристики мікроекстракції бензофенону. Розроблена методика КРМЕ перевірена за методом введено-знайдено для водних розчинів бензофенону. Методика характеризується задовільною точністю та відтворюваністю.

Список використаних джерел

- Vidal L., Chisvert A., Canals A., Salvador A. Sensitive determination of free benzophenone-3 in human urine samples based on an ionic liquid as

extractant phase in single-drop microextraction prior to liquid chromatography analysis / L. Vidal, A. Chisvert, A. Canals, A. Salvador // J. Chromatogr. A. – 2007. – Vol. 1174. – P. 95–103.

2. Miniaturized hollow fiber assisted liquid-phase microextraction and gas chromatography–mass spectrometry for determination of benzophenone and derivatives in human urine sample / M. Kawaguchi, R. Ito, H. Honda [et al.] // J. Chromatogr. B. – 2009. – Vol. 877. – P. 298–302.

3. Development of miniaturized hollow-fiber assisted liquid-phase microextraction with in situ acyl derivatization followed by GC-MS for the determination of benzophenones in human urine samples / R. Ito, M. Kuwaguchi, Y. Koganei, et al. // Anal. Sci. – 2009. – Vol. 25, No. 8. – P. 1033–1037.

4. Determination of benzophenones in river-water samples using drop-based liquid phase microextraction coupled with gas chromatography/mass spectrometry / N. Okanouchi, H. Honda, R. Ito [et al.] // Anal. Sci. – 2008. – Vol. 24. – P. 627–630.

5. Negreira N. Dispersive liquid–liquid microextraction followed by gas chromatography–mass spectrometry for the rapid and sensitive determination of UV filters in environmental water samples / N. Negreira, I. Rodriguez, E. Rubi, R. Cela // Anal. Bioanal. Chem. – 2010. – Vol. – 398. – P. 995–1004.

6. Orthogonal array design for the optimization of ionic liquid-based dispersive liquid–liquid microextraction of benzophenone-type UV filters / Ye L., Lui J., Yang X. et al. // J. Sep. Sci. – 2011. – V. 34. – P. 700–706.

7. Felix T. Determination of benzophenone-3 and metabolites in water and human urine by solid-phase microextraction and quadrupole ion trap GC-MS / T. Felix, B. J. Hall, J. S. Brodbelt // Anal. Chim. Acta. – 1998. – Vol. 371, № 2–3. – P. 195–203.

8. Wang L.H. Simultaneous determination of seven sunscreen benzophenones in cosmetic products by high-performance liquid chromatography / L. H. Wang // Chromatographia. – 1999. – Vol. 50, No. 9–10. – P. 565–570.

9. Combination of dynamic hollow fiber liquid-phase microextraction with HPLC analysis for the determination of UV filters in cosmetic products /

H.Y. Yang, H. F. Li, I. Masahito [et al.] // Sci. China Chem. – 2011. – Vol. 54, № 10. – P. 1627–1634.

10. Estrogenic and antiandrogenic activities of 17 benzophenone derivatives used as UV stabilizers and sunscreens / T. Suzuki, S. Kitamura, R. Khota [et al.] // Toxicol. Appl. Pharmacol. – 2005. – Vol. 203. – P. 9–17.

11. Gas chromatographic determination of 2-hydroxy-4-methoxybenzophenone and octyldimethyl-p-aminobenzoic acid sunscreen agents in swimming pool and bathing waters by solid-phase microextraction / D.A. Lambropoulou, D.L. Giokas, V.A. Sakkas, T.A. Albanis, M.I. Karayannis // J. Chromatogr. A. – 2002. – Vol. 967. – P. 243–253.

12. Determination of hydroxylated benzophenone UV filters in sea water samples by dispersive liquid–liquid microextraction followed by gas chromatography–mass spectrometry / I. Tarazona, A. Chisvert, Z. Leon, A. Salvador // J. Chromatogr. A. – 2010. – Vol. 1217. – P. 4771–4778.

13. Rodil R. Non-porous membrane-assisted liquid–liquid extraction of UV filter compounds from water samples / R. Rodil, S. Schrader, M. Moeder // J. Chromatogr. A. – 2009. – Vol. 1216. – P. 4887–4894.

14. Zenker A. Simultaneous trace determination of nine organic UV-absorbing compounds (UV filters) in environmental samples / A. Zenker, H. Schmutz, K. Fent // J. Chromatogr. A. – 2008. – Vol. 1202. – P. 64–74.

15. Stir-bar-sorptive extraction and ultra-high-performance liquid chromatography–tandem mass spectrometry for simultaneous analysis of UV filters and antimicrobial agents in water samples / M. Pedrouzo, F. Borrull, R.M. Marce, E. Pocurull // Anal. Bioanal. Chem. – 2010. – Vol. 397. – P. 2833–2839.

16. Cuderman P. Determination of UV filters and antimicrobial agents in environmental water samples / P. Cuderman, E. Heath // Anal. Bioanal. Chem. – 2007. – Vol. 387. – P. 1343–1350.

17. Halvorsen T.H. Reduction of extraction times in liquid-phase microextraction / T.H. Halvorsen, S. Pedersen-Bjergaard, K.E. Rasmussen // J. Chromatogr. B. – 2001. – Vol. 760. – P. 219–226.

18. Lord H. Microextraction of drugs / H. Lord, J. Pawliszyn // J. Chromatogr. A. – 2000. – V. 902. – P. 17–63.

Надійшла до редколегії 26.06.13

V. Левчик, ведущий инженер, М. Зуй, канд. хим. наук,
КНУ имени Тараса Шевченко, Киев

КАПИЛЛЯРНАЯ ЖИДКОСТНАЯ МИКРОЭКСТРАКЦИЯ ДЛЯ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ БЕНЗОФЕНОНА

Разработана методика капиллярной жидкостной микроэкстракции бензофенона с его последующим газохроматографическим определением. Предложенная методика проверена методом введено-найденно для водных модельных растворов бензофенона. Методика характеризуется удовлетворительной точностью и воспроизводимостью.

Ключевые слова: капиллярная жидкостная микроэкстракция, бензофеноны, газовая хроматография.

V. Levchyk, lead engineer, M. Zui, PhD,
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

HOLLOW FIBER LIQUID MICROEXTRACTION FOR PRECONCENTRATION OF BENZOPHENONE

The possibility of hollow fiber liquid phase microextraction of benzophenone with gas chromatographic determination is shown. The parameters of hollow fiber microextraction and gas chromatographic detection of benzophenone were optimized. Quantitative characteristics of microextraction were estimated: partition coefficient and enrichment factor. Microextraction was tested using method of standard additions for aqueous solutions of benzophenone.

Key words: hollow fiber liquid microextraction, benzophenone, gas chromatography

УДК 544.4, 544.723+661.183.2

К. Клипа, асп., О. Задерко, канд. хим. наук,
В. Діюк, канд. хим. наук, О. Іщенко, д-р хим. наук,
КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

КИНЕТИКА ГАЗОФАЗНОГО БРОМУВАННЯ АКТИВОВАНОГО ВУГІЛЛЯ

Досліджено кінетику газофазного бромовання активованого вугілля в температурному інтервалі 200–500°C. Показано, що бромовання активованого вугілля парами Br₂ забезпечує прищеплення до 20–25 мас.% (2,5–3,1 ммоль/г) бром. Встановлено, що оптимальним температурним інтервалом бромовання для одержання хемосорбованого бром є 300–500°C. Отримано кінетичні параметри бромовання для дослідженого температурного інтервалу.

Ключові слова: активоване вугілля, газофазне бромовання, модифікування поверхні.

Вступ. Властивості вуглецевих матеріалів (ВМ) визначаються їх пористою структурою та хімічними особливостями поверхні, що можуть істотно змінюватися внаслідок хімічного модифікування [1]. Бромовання поверхні та подальше нуклеофільне заміщення бромом на різноманітні N-, S- та O-вмісні групи є перспективним методом модифікування ВМ [2–4]. Найрозповсюдженішим методом введення бромом в поверхневий шар ВМ є бромовання з використанням рідкого бромом та водних і неводних розчинів бромом. Кінетику бромовання, вплив температури та часу обробки на концентрацію та властивості прищепленого бромом досліджено недостатньо [5–6]. Основними недоліками бромовання ВМ в розчинах є невисокі виходи бромпохідних та значне паралельне окиснення поверхні ВМ [4]. У даній роботі дослід-

жено кінетику бромовання активованого вугілля (АВ) в парах бромом в широкому температурному інтервалі. Дану методику було обрано, оскільки вона не призводить до паралельного окиснення поверхні АВ.

Методи та об'єкти дослідження. Для досліджень використовували два типи активованого вугілля – КАВ (сировиною є фруктові кісточки) та СКН (сировиною є вінілпиридиновий каучук) з питомою поверхнею 1350 і 1100 м²/г та загальним об'ємом пор 0,45 і 0,41 см³/г, відповідно. Бромовання АВ (наважка 50 мг) проводили з використанням гравіметричної проточної установки як за неізотермічних, так і за ізотермічних умов. Концентрація Br₂ в потоці аргону (50 см³/хв) становила 7,9·10⁻⁴ моль/л, що досягалось насиченням Аг парами бромом при 0°C.

Результати та їхнє обговорення. Температурні залежності зміни маси зразка (Δm) при бромованні, одержані з урахуванням термічної деструкції поверхневих груп, наведено на рис. 1. При неізотермічному бромованні АВ, незалежно від його типу та швидкості нагріву, температурні залежності зміни маси зразків мають два максимуми в інтервалі 100–200°C та 500–550°C. Положення та величина низькотемпературного

максимуму дуже сильно залежать від швидкості нагріву, що пояснюється значним внеском фізичної адсорбції парів Br_2 в мікропорах АВ в загальний процес. Величина високотемпературного максимуму помітно збільшується при зменшенні швидкості нагріву, що, імовірно, пов'язано з дифузійними ускладненнями транспорту бромованні в порах АВ.

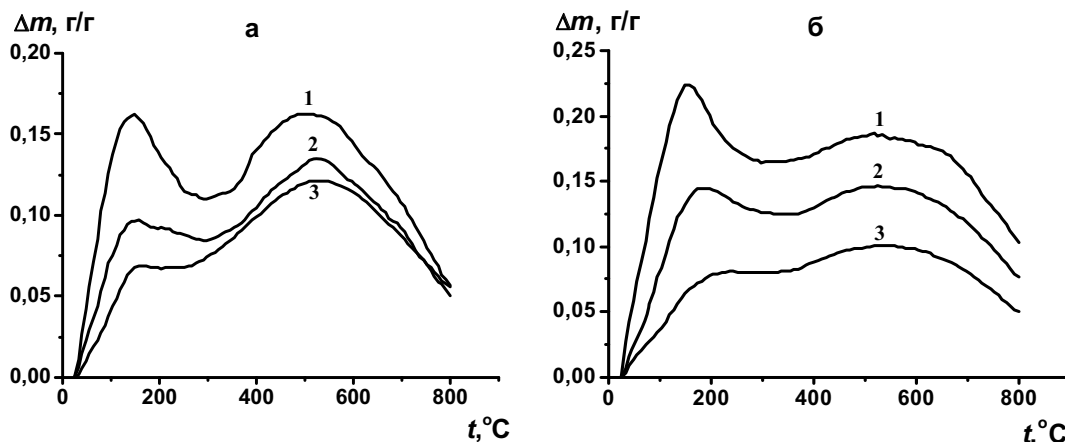


Рис. 1. Кінетичні криві бромовання за неізотермічних умов для КАВ (а) та СКН (б). Швидкість нагріву: 1 – 3, 2 – 5, 3 – 10°C/хв

Кількість хемосорбованого бромованні є максимальною при температурі близькій до 500°C і складає 16,3% (2,0 ммоль/г) для КАВ і 18,6% (2,3 ммоль/г) для СКН. Одержані максимальні поверхневі концентрації бромованні є значно більшими за відповідні величини, що одержуються при бромованні АВ в розчинах [2, 3].

Враховуючи складність кінетичного аналізу неізотермічних залежностей, було проведено дослідження кінетики за ізотермічних умов при 200°C (незначна імовірність фізичної сорбції Br_2), 300, 400 та 500°C (максимальна кількість хемосорбованого бромованні).

Загальна крива експерименту з кінетики бромовання складається з двох ділянок (рис. 2).

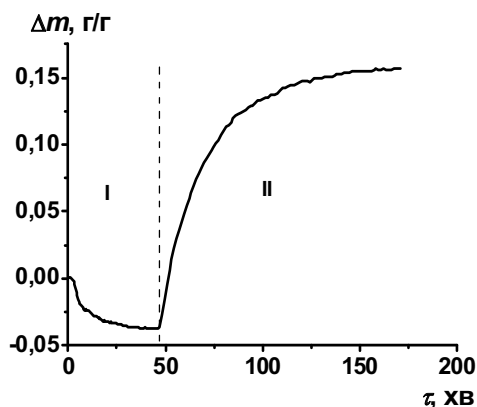


Рис. 2. Типова кінетична крива газозфазного бромовання I – десорбція поверхневих груп АВ в аргоні (неізотермічна ділянка); II – ізотермічне газозфазне бромовання АВ.

Ділянка I відповідає нагріванню АВ в аргоні від кімнатної температури до температури реакції з подальшим витриманням зразка до досягнення постійної маси, внаслідок чого з поверхні АВ відбувається десорбція сорбованої води та функціональних кисневмісних груп. Залежно від температури бромовання відбувається часткова (при 200°C) або повна (>300°C) десорбція карбоксильних поверхневих груп. Загальна концентрація цих

груп у зразках АВ складає 0,1–0,3 ммоль/г. Слід зауважити, що за найбільшої температури (500°C) відбувається часткова десорбція також поверхневих лактонів та ангідридів. Однак в дослідженому температурному інтервалі не відбувається десорбції фенольних груп. На ділянці II в систему вводили пари бромованні і проводили ізотермічне бромовання до постійної маси зразка.

Кінетика бромовання КАВ і СКН за досліджених температур описується кривими з насиченням (рис. 3). Практично постійна маса зразка встановлюється не раніше ніж через дві години від початку бромовання, що може пояснюватися як повільною взаємодією частини активних центрів поверхні з Br_2 , так і дифузійними ускладненнями транспорту Br_2 у мікропорах АВ. Найбільша кількість бромованні (m_{Br}) приєднується за найнижчої температури (200°C), що, на нашу думку, пов'язано із частковою фізичною сорбцією бромованні в найменших порах АВ. При збільшенні температури від 300 до 500°C величина m_{Br} є дещо меншою (20 мас.%), однак m_{Br} не залежить від температури в цьому інтервалі (рис. 3). Практично однакове значення m_{Br} в температурному інтервалі 300–500°C (табл. 1) вказує на відсутність помітного впливу на бромовання карбоксильних, ангідридних та лактонних поверхневих груп. Вплив низькотемпературних кисневмісних груп на бромовання є малоімовірним ще й з огляду на малу їх концентрацію (до 0,3 ммоль/г) порівняно з кількістю приєднаного бромованні (2,1–2,5 ммоль/г). Ефективне приєднання бромованні при 200–300°C дозволяє стверджувати, що утворення радикалів бромованні, можливе при $t > 400^\circ\text{C}$, не позначається на виходах реакції. Порівняно низькі температури бромовання та незалежність максимальної кількості приєднаного бромованні від температури дозволяють стверджувати, що дана реакція є селективною і перебігає за участі лише певних активних центрів поверхні. Імовірними активними центрами, що відповідають за бромовання, є поверхневі $\text{C}=\text{C}$ зв'язки.

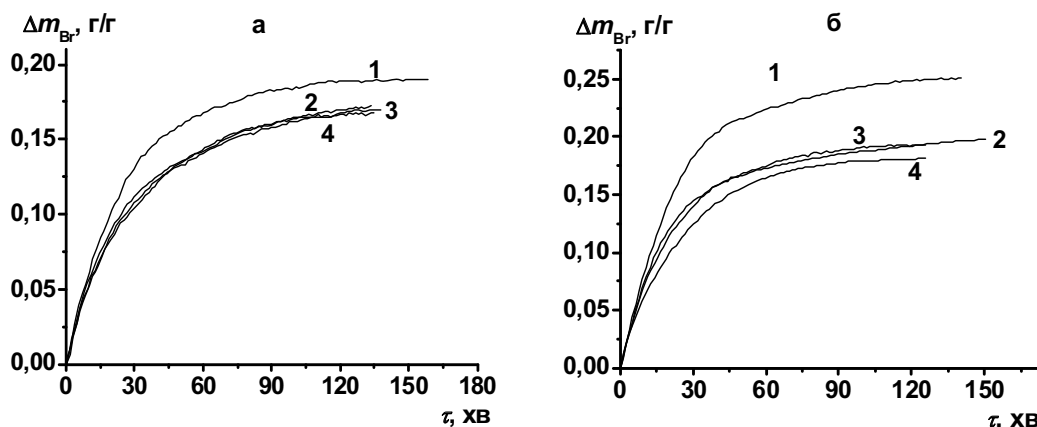


Рис. 3. Кінетичні криві бромовання КАВ (а) та СКН (б) за різних температур: 1 – 200; 2 – 300; 3 – 400; 4 – 500°C.

Кінетичний аналіз одержаних даних проводили з використанням рівняння:

$$r = \frac{dm}{d\tau} = k_{Br}(m_{Br} - m), \quad (1)$$

де m – поточна маса прищепленого бромованого, що змінюється від нуля до m_{Br} ; $k_{Br} = kc_{Br2}$, де k – константа швидкості бромовання, c_{Br} – концентрація бромованого в газовій фазі. Рівняння (1) є рівнянням першого порядку за масою бромованого, який може бути приєднаний до поверхні АВ, оскільки концентрація бромованого в газовому потоці є постійною і надлишковою величиною щодо кількості активних центрів АВ.

Рівняння (1) в інтегральній формі має вигляд:

$$\ln \frac{m_{Br}}{m_{Br} - m} = k_{Br} \tau. \quad (2)$$

За допомогою рівняння (2), шляхом варіювання, було уточнено значення m_{Br} (табл. 1).

Типова кінетична крива в напівлогарифмічних координатах (рис. 4) складається з двох лінійних ділянок. Перша ділянка відповідає швидкому бромованню (до 30–35 хв), в якому задіяні доступні пори (мезопори та частина мікропор). Друга – повільному процесу, імовірно, за участю найдовших каналів і найменших мікропор АВ. Отже, бромовання можна розглядати як приєднання бромованого до двох типів активних центрів, які, формально, відрізняються за активністю. Кінетичне рівняння, що враховує дві паралельні стадії бромовання має вигляд:

$$r = \frac{dm}{d\tau} = k_{Br}^I(m_{Br}^I - m) + k_{Br}^{II}(m_{Br}^{II} - m), \quad (3)$$

де m_{Br}^I та m_{Br}^{II} – максимальні маси бромованого, що приєднуються на початковій та кінцевій ділянці бромовання,

відповідно; k_{Br}^I та k_{Br}^{II} – ефективні константи, що характеризують приєднання бромованого на цих ділянках. Кінетичні параметри бромовання було визначено з напівлогарифмічних залежностей та наведено в табл. 1.

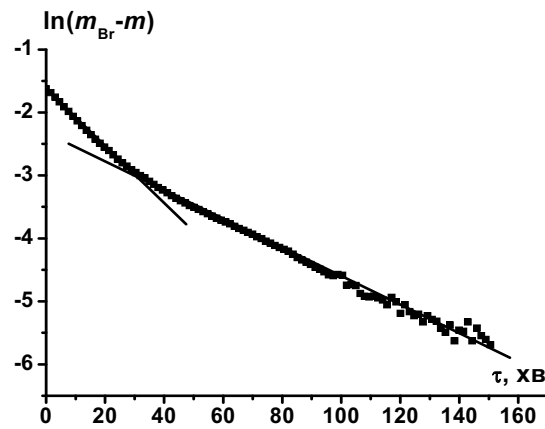


Рис. 4. Типова кінетична крива бромовання АВ в напівлогарифмічних координатах.

Кількість бромованого, що приєднується до поверхні на першій і другій ділянках суттєво відрізняються: m_{Br}^I є меншою, ніж m_{Br}^{II} в 2–5 разів. Значення m_{Br}^{II} є практично постійним в температурному інтервалі 300–500°C, що підтверджує припущення про вплив доступності поверхневих центрів на імовірність їхнього бромовання.

Таблиця 1

Кінетичні характеристики бромовання АВ

Зразок	m_{Br} , г/г	m_{Br}^I , г/г	$k_{Br}^I \cdot 10^2$, хв ⁻¹	m_{Br}^{II} , г/г	$k_{Br}^{II} \cdot 10^2$, хв ⁻¹
КАВ200	0,191	0,030	3,86	0,161	3,28
КАВ300	0,179	0,045	3,37	0,134	2,20
КАВ400	0,175	0,037	3,35	0,138	2,27
КАВ500	0,171	0,024	3,28	0,147	2,89
СКН200	0,256	0,117	4,12	0,139	2,44
СКН300	0,196	0,073	4,58	0,123	2,49
СКН400	0,196	0,058	4,26	0,138	3,20
СКН500	0,184	0,050	3,67	0,134	3,27

Ефективні константи k_{Br}^I та k_{Br}^{II} мають близькі значення і не мають простої температурної залежності, що пов'язано із внеском різних стадій, у тому числі і дифузійних, у загальний процес бромовання.

Таким чином, газозфазне бромовання АВ є ефективним методом модифікування і приводить до отримання зразків, що містять до 20–25 мас.% прищепленого бромованого. Оптимальним температурним інтервалом бромовання для одержання хемосорбованого бромованого є 300–

500°C. У цьому температурному інтервалі кількість прищепленого бромово фактично не змінюється і складає 17–18 мас.% для КАВ та 18–20 мас.% для СКН. Отримані результати хемосорбції бромово поверхню АВ дозволяють використовувати даний метод модифікування АВ для отримання носіїв та сорбентів з високою концентрацією прищеплених груп.

Список використаних джерел

1. Marsh H. Activated Carbon / H. Marsh, F. Rodríguez-Reinoso. – Amsterdam, London: Elsevier, 2006. – 536 p.
2. Химические свойства двойной связи активированного угля: бромирование и нуклеофильное замещение / О.М. Задерко,

В.Е. Дюк, В.Л. Бударин [и др.] // Катализ и нефтехимия. – 2007. – № 15. – С. 70–74.

3. Chemical reactions of double bonds in activated carbon: microwave and bromination methods / V. L. Budarin, J. H. Clark, S. J. Tavener, K. Wilson // Chem. Commun. – 2004. – No. 23. – P. 2736–2737.

4. Функціоналізація поверхні активованого вугілля для одержання гетерогенних кислотних каталізаторів / В.Е. Дюк, Л.М. Гріщенко, О.М. Задерко [та ін.] // Укр. хім. журнал. – 2011. – Т. 77, № 1. – С. 34–39.

5. XPS study of the halogenation of carbon black-part 1. bromination / E. Papirer, R. Lacroix, J.B. Donnet [et al.] // Carbon. – 1994. – Vol. 32, No 7. – P. 1341–1358.

6. Barpanda P. Structure, surface morphology and electrochemical properties of brominated activated carbons / P. Barpanda, G. Fanchini, G.G. Amatucci // Carbon. – 2011. – Vol. 49. – P. 2538–2548.

Надійшла до редколегії 30.05.13

К. Клыпа, асп., А. Задерко, канд. хім. наук, В. Дюк, канд. хім. наук, Е. Іщенко, д-р хім. наук, КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

КИНЕТИКА ГАЗОФАЗНОГО БРОМИРОВАНИЯ АКТИВИРОВАННОГО УГЛЯ

Исследована кинетика газофазного бромирования активированного угля в температурном интервале 200–500°C. Показано, что бромирование активированного угля парами Br₂ обеспечивает привитие до 20–25 масс.% (2,5–3,1 ммоль/г) брома. Установлено, что оптимальным температурным интервалом бромирования для получения хемосорбированного брома является 300–500°C. Определены кинетические параметры бромирования для исследованного температурного интервала.

Ключевые слова: активированный уголь, газофазное бромирование, модифицирование поверхности.

K. Klypa, PhD-Student, A. Zaderko, PhD, V. Diyuk, PhD, E. Ischenko, Professor, Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

KINETICS OF THE GAS-PHASE BROMINATION OF ACTIVATED CARBON

The kinetics of the gas-phase bromination of activated carbon in the temperature range 200–500°C has been studied. It is shown that the bromination of activated carbon with Br₂ vapour led to the addition of up to 20–25 wt.% (2.5–3.1 mmol/g) of chemisorbed bromine. The optimal temperature range for the formation of chemisorbed bromine is 300–500°C. The kinetic parameters of the bromination have been found.

Keywords: activated carbon, gas-phase bromination, surface modification.

УДК 541.1+541.128

О. Іщенко, д-р хім. наук, С. Гайдай, канд. хім. наук, Т. Захарова, канд. хім. наук, О. Бєда, канд. хім. наук, КНУ імені Тараса Шевченка, Київ
Т. Карташова, канд. хім. наук,

Національний медичний університет імені О.О. Богомольця, Київ

КИНЕТИЧНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ ОКИСНЕННЯ СО НА НАНЕСЕНІЙ НА ВУГЛЕЦЕВІ НАНОТРУБКИ ОКСИДНІЙ Cu-Co-Fe СИСТЕМІ

Вивчено кінетику окиснення СО на оксидній Cu-Co-Fe системі, що нанесена на вуглецеві нанотрубки, і показано, що експериментальні дані узгоджуються з кінетичною схемою Ілі-Ріділа у повній відповідності із результатами досліджень масивних оксидних Cu-Co-Fe каталізаторів. Запропонований механізм обґрунтовано відповідним кінетичним рівнянням, на підставі якого розраховано ефективні константи швидкості реакції (k_{eff}) та визначено активаційні параметри ($E_{\text{ак}}$) процесу окиснення СО на даних каталізаторах.

Ключові слова: каталізатор, монооксид вуглецю, кінетика, вуглецеві нанотрубки, оксидна Cu-Co-Fe система.

Однією з проблем екологічного каталізу, і, зокрема, очищення повітря від домішок СО в закритих приміщеннях є пошук високоактивних низькотемпературних каталітичних систем [1]. Змішані оксидні каталізатори успішно конкурують із традиційними на основі металів платинової групи і можуть бути перспективним напрямком подальших досліджень.

Шляхом оптимізації складу, вдосконалення технології приготування і створення нанесених систем на основі раніше вивчених складних оксидних композицій, активних при низьких температурах, можливе отримання каталізаторів, які значно перевищують за активністю первинно вибраний об'єкт. Так, проведені в нашій лабораторії систематичні фізико-хімічні дослідження трикомпонентних оксидних Cu-Co-Fe систем різного складу показали досить високу їх активність в окисненні СО. Температури повного перетворення СО (t^{100}) варіювались в межах 120–160°C. Оксидний каталізатор із співвідношенням металів (% мас.): Cu – 90,25; Co – 4,75; Fe – 5,00; фазового складу 85% Cu₂(OH)₃NO₃ і 15% CuO серед низки досліджених зразків проявив найвищу активність з $t^{100}=102^\circ\text{C}$ [2]. Для цього каталітично активного компонента була розроблена методика нанесення активної оксидної Cu-Co-Fe фази на різного

роду вуглецеві носії (терморозширений графіт, кісткове активоване вугілля, вугілля марки СКН, вуглецеві нанотрубки (ВНТ)) і було показано, що тільки каталітичні системи на основі ВНТ показують більш високу активність в окисненні СО порівняно з вихідним масивним оксидним каталізатором [3–6].

Отримані нанесені каталізатори є системами, які з ВНТ, синтезованих методом термокаталітичного розкладу СО на оксидах нікелю і кобальту (ВНТ (NiO), ВНТ (Co₂O₃)), і оксидної Cu-Co-Fe фази. Нанесення активної оксидної складової проводилося шляхом просочення носія нітратними розчинами відповідних металів в заданих співвідношеннях. Кількість оксидної маси змінювали від 5 до 45% мас., при цьому її нанесення проводилося як за один раз, так і послідовним дворазовим просоченням носія, кожен етап якого закінчувався сушінням [5]. Результати досліджень каталітичної активності отриманих зразків наведено в табл. 1. Аналіз закономірностей змін активності від кількості і послідовності нанесення активної оксидної маси на ВНТ показав наявність двох значних розбіжностей у активностях каталітичних систем, що містять однакову сумарну кількість активної оксидної Cu-Co-Fe складової: 1) (10+10)% мас. і 20% мас. мас. активної фази на ВНТ (NiO) з відповідними t^{100} 47°C

й 169°C; 2) 15% мас. та (10+5)% мас. активного компонента на ВНТ (Co_2O_3), t^{100} яких становить 95°C та 174°C, відповідно. Методами ТЕМ і рентгено-фазового аналізу було визначено структуру досліджуваних зразків та встановлено, що зростання активності каталізатора прямо пов'язане з утворенням у поверхневому шарі ВНТ каталітично активної фази $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$, що відповідає

за низькотемпературний перебіг реакції окиснення СО [5]. Таким чином, великий інтерес представляє вивчення кінетичних закономірностей реакції окиснення СО на нанесених системах за участі даного активного компонента і порівняння їх з гетерогенно-каталітичними особливостями перебігу реакції на масивному оксидному Cu-Co-Fe каталізаторі.

Таблиця 1

ВНТ, синтезовані на оксидах	Кількість активної оксидної Cu-Co-Fe маси, % мас.									
	5	5+5	10	5+10	15	10+5	10+10	20	25	45
Co_2O_3	198	173	98	179	95	174	140	124	180	160
NiO	205	208	215	220	174	210	47	169	185	188

(Дворазова і послідовність нанесення оксидного компонента позначена знаком "+")

Дослідження кінетики окиснення СО на нанесених на ВНТ оксидних Cu-Co-Fe каталізаторах проведені в проточно-циркуляційному реакторі для зазначених чотирьох зразків з тотожною кількістю активної фази для кожної пари. Були проаналізовані залежності швидкості реакції від концентрації відповідних компонентів при атмосферному тиску і фіксованій температурі в інтервалі 20–170°C. Швидкість подачі реакційної суміші (10% O_2 , 2% СО, 88% He) становила $1,67 \cdot 10^{-6}$ л/с; маса зразків – 0,3 г. Концентрацію СО варіювали в межах $(2,23\text{--}12,3) \cdot 10^{-4}$ моль/л при постійному вмісті кисню – $4,46 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Концентрацію кисню змінювали від $0,45 \cdot 10^{-3}$ до $4,46 \cdot 10^{-3}$ моль/л при фіксованій концентрації СО $8,93 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Тривалість вимірювань швидкості реакції при кожній температурі становила 30 хв. Хроматографічний аналіз газової суміші здійснювали з

використанням детектора за теплопровідністю (ЛХМ-8МД), контроль температури – за допомогою термопар хромель-копель.

Прямолінійні залежності в координатах $r(\text{CO}_2) = f(\text{CO})$ у дослідженому інтервалі температур вказують на перший порядок реакції за СО (рис. 1а) для всіх чотирьох каталітичних систем. Вивчення залежності швидкості реакції від концентрації кисню на досліджених каталізаторах також показало схожі риси перебігу процесу незалежно від складу обраного зразка. Характер кривих, що виходять на насичення, відповідає змінному порядку реакції за киснем з першого до нульового (рис. 1б). Таким чином, можна говорити про схожість окиснення СО оксидною Cu-Co-Fe системою незалежно від вибору ВНТ, на яку вона нанесена, і від складу отриманого каталізатора.

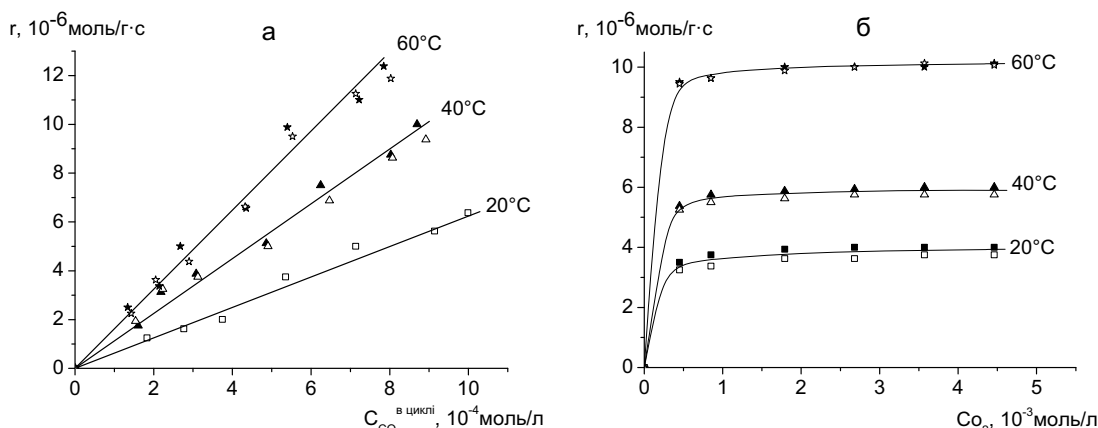
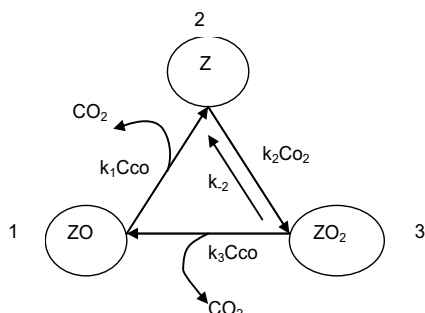
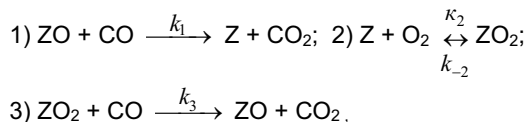


Рис. 1. Залежність швидкості реакції окиснення СО для зразка (10+10)% мас. на ВНТ(NiO): а) від концентрації СО в циклі ($C_{\text{O}_2} = 4,46 \cdot 10^{-3}$ моль/л); б) від концентрації O_2 ($C_{\text{CO}} = 8,93 \cdot 10^{-4}$ моль/л); (заповнені точки – підвищення концентрації; порожні точки – зниження).

Використовуючи експериментальні дані, серед розглянутих декількох механізмів, був вибраний один, представлений у вигляді такої кінетичної схеми і графа [7]:



де проміжні сполуки Z, ZO, ZO₂ – активні центри каталізатора у відповідній формі. Відповідно до рівняння Мезона ($r = \frac{r_1 D_1 + r_3 D_3}{D_1 + D_2 + D_3}$, де $D_1 = k_2 C_{\text{O}_2} k_3 C_{\text{CO}}$, $D_2 = k_3 C_{\text{CO}} k_1 C_{\text{CO}} + k_{-2} k_1 C_{\text{CO}}$, $D_3 = k_1 C_{\text{CO}} k_2 C_{\text{O}_2}$), швидкість реакції окиснення СО нанесеними на ВНТ оксидної Cu-Co-Fe системою можна описати рівнянням (1):

$$r = \frac{k_3 C_{\text{CO}} k_1 C_{\text{CO}} k_2 C_{\text{O}_2} + k_1 C_{\text{CO}} k_2 C_{\text{O}_2} k_3 C_{\text{CO}}}{k_1 C_{\text{CO}} k_3 C_{\text{CO}} + k_{-2} k_1 C_{\text{CO}} + k_1 C_{\text{CO}} k_2 C_{\text{O}_2} + k_2 C_{\text{O}_2} k_3 C_{\text{CO}}} = \frac{2 k_2 k_3 C_{\text{CO}} C_{\text{O}_2}}{k_{-2} + k_3 C_{\text{CO}} + \left(1 + \frac{k_3}{k_1}\right)} \quad (1)$$

В надлишку кисню, коли

$$k_2 C_{\text{O}_2} \left(1 + \frac{k_3}{k_1}\right) \gg k_{-2} + k_3 C_{\text{CO}}, \quad (2)$$

рівняння (1) перетворюється в (3):

$$r = \frac{2k_3C_{CO}}{1 + \frac{k_3}{k_1}} = 2k_{\text{эф}}C_{CO}, \quad (3)$$

$$\text{де } k_{\text{эф}} = \frac{k_1k_3}{k_1 + k_3}$$

Аналізуючи залежність (3), легко помітити, що швидкість каталітичної реакції описується рівнянням першого порядку за CO і нульовим за киснем, у повній відповідності із отриманими експериментальними даними. За умови $k_1 \gg k_3$ або $k_1 \ll k_3$, можна виділити лімітуючу стадію процесу, що має мінімальне значення константи швидкості ($k_{\text{эф}}$). Розрахунок $k_{\text{эф}}$ проведено на основі експериментальних даних (таблиця 2):

1) На залежностях $r(CO_2) = f(CO_2)$ умові (2) відповідає значення швидкості реакції (r_{max}) в області насичення. Тобто, згідно (3), маємо

$$k'_{\text{эф}} = \frac{r_{\text{max}}}{2C_{CO}} \quad (4)$$

2) На залежностях швидкості окиснення CO від його концентрації значенням $k_{\text{эф}}$ відповідає тангенс кута нахилу відповідних прямих:

$$k''_{\text{эф}} = \frac{\text{tg} \alpha}{2} \quad (5)$$

3) Лінеаризована форма рівняння (1):

$$\frac{C_{O_2}}{r} = \frac{k_{-2}}{2k_2k_3C_{CO}} + \frac{k_3C_{CO}}{2k_2k_3C_{CO}} + \frac{k_2C_{CO}}{2k_2k_3C_{CO}} \frac{k_1 + k_3}{k_1}$$

при $K_2 = \frac{k_2}{k_{-2}}$ и $k_{\text{ф}} = \frac{k_1k_3}{k_1 + k_3}$ перетвориться на:

$$\frac{C_{O_2}}{r} = \frac{1}{2K_2k_3C_{CO}} + \frac{1}{2k_2} + \frac{C_{O_2}}{2k_{\text{эф}}C_{CO}} \quad (6)$$

Таблиця 2

Склад каталізаторів та температурні умови кінетичного експерименту; розрахункові значення констант швидкості реакції окиснення CO ($k_{\text{эф}} \cdot 10^2$, л/г·с) та енергії активації протікання процесу ($E_{\text{ак}}$, кДж/моль)

Каталізатор	T, °C	$k'_{\text{эф}}$	$\Delta k'_{\text{эф}}$	$k''_{\text{эф}}$	$\Delta k''_{\text{эф}}$	$k'''_{\text{эф}}$	$\Delta k'''_{\text{эф}}$	$E_{\text{ак}}$
(10+10)% мас. на ВНТ(NiO)	20	0,26	0,02	0,31	0,01	0,26	0,02	25±4
	40	0,43	0,01	0,50	0,03	0,44	0,01	
	60	0,96	0,01	0,86	0,03	0,94	0,01	
20% мас. на ВНТ(NiO)	135	0,25	0,01	0,25	0,01	0,26	0,01	84±3
	150	0,73	0,01	0,78	0,02	0,74	0,01	
	170	1,90	0,05	2,40	0,10	1,80	0,10	
15% мас. на ВНТ(Co ₂ O ₃)	95	0,40	0,02	0,30	0,03	0,39	0,01	66±2
	105	0,64	0,01	0,59	0,02	0,65	0,01	
	115	1,70	0,01	1,70	0,01	1,70	0,01	
(10+5)% мас. на ВНТ(Co ₂ O ₃)	135	0,95	0,02	0,99	0,01	1,02	0,02	70±2
	150	2,65	0,10	2,45	0,20	2,7	0,10	
	170	5,00	0,01	4,9	0,01	5,06	0,01	

Експериментальні дані добре лягають на пряму в лінеаризованих координатах, що свідчить про відповідність рівняння (6). За тангенсом кута нахилу прямих

$\frac{C_{O_2}}{r} - C_{O_2}$ можна розрахувати

$$k'''_{\text{эф}} : k'''_{\text{эф}} = \frac{1}{2C_{CO} \text{tg} \alpha'} \quad (7)$$

Таким чином, наведені вище результати вказують на можливість використання обраної кінетичної схеми, оскільки вона не суперечить експериментальним даним, а умова (2) виконується в досить широкому інтервалі концентрацій реагентів.

В зв'язку з тим, що температурні інтервали роботи досліджуваних каталітичних систем не перекриваються, значення $k_{\text{эф}}$ не виступає мірою активності. Температура 100%-го перетворення більш адекватно передає характер активності каталізаторів. Підтвердженням високої каталітичної активності слугує визначення енергії активації процесу ($E_{\text{ак}}$), що характеризує швидкість перебігу реакції. На рис. 2 наведено залежності констант реакції окиснення CO на вивчених каталізаторах від температури в координатах Арреніуса. З представлених даних (табл. 2) видно, що найменше значення енергії активації (25 кДж/моль) спостерігається для окиснення CO на каталітичній системі, що складається з (10+10)% мас. оксидного Cu-Co-Fe компонента і ВНТ, отриманих на NiO. Показовим є те, що для даного найбільш активного каталізатора $E_{\text{ак}}$ процесу окиснення в три рази менша, ніж для зразка, що містить тотожну кількість оксидної складової, але відрізняється способом її нанесення (84 кДж/моль). Для зразків, в основі яких використані ВНТ (Co₂O₃), такої суттєвої

різниці висот активаційного бар'єру для найбільш характерних каталізаторів не виявлено. Тим не менш, отримані дані свідчать про те, що згідно значенням енергії активації процесу окиснення CO, досліджені каталітичні системи можна розташувати в наступний ряд:

(10+10)% на ВНТ(NiO) > 15% на ВНТ(Co₂O₃) > (10+5)% на ВНТ(Co₂O₃) > 20% на ВНТ(NiO).

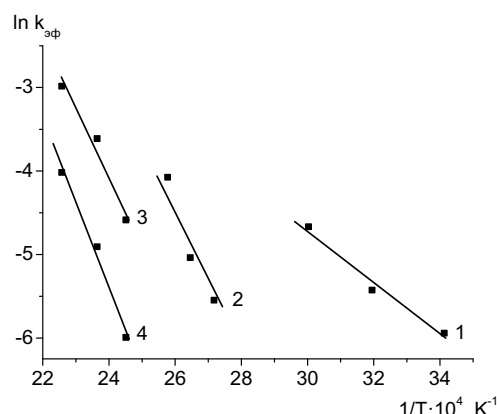


Рис. 2. Залежність константи швидкості реакції ($k_{\text{эф}}$) від температури в координатах Арреніуса на каталізаторах складу:

1 – (10+10)% мас. на ВНТ(NiO); 2 – 15% мас. на ВНТ(Co₂O₃); 3 – (10+5)% мас. на ВНТ(Co₂O₃); 4 – 20% мас. на ВНТ(NiO)

Таким чином, вивчення кінетики окиснення CO на нанесеній на ВНТ оксидній Cu-Co-Fe системі показало, що кінетичні дані узгоджуються з механізмом Ілі-Ріділа у повній відповідності зі схемою перебігу реакції на масивному каталізаторі [6]. Порівняння каталітичної акти-

вності досліджених систем знаходить підтвердження в розрахунках енергій активації. Найбільш активний катализатор працює вже при кімнатній температурі з незначною енергією активації.

Список використаних джерел

1. CO oxidation catalyzed by silver nanoclusters: mechanism and effects of charge / D. Tang, Z. Chen, J. Hu [et al.] // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2012. – Vol. 14. – P. 12829–12837.
2. Физико-химические свойства и каталитическая активность оксидных Fe-Co-Cu катализаторов в реакции окисления CO / В. К. Яцимирский, Ю. В. Максимов, И. П. Суздалев [и др.] // Теорет. и эксперим. химия. – 2003. – Т. 39, № 6. – С. 70–72.

3. Гайдай С.В. Активність оксидних Cu-Co-Fe катализаторів окиснення CO та їх фізико-хімічні характеристики: Автореф. дис. канд. хім. наук :02.00.04 / Київськ. нац. ун-т ім. Т. Шевченка. – К., 2004. – 18 с.

4. Карташова Т.В. Каталітична активність оксидних систем, нанесених на окиснене кісткове активоване вугілля // Междунар. школа-семинар для молодых ученых "Наноматериалы в химии и биологии", Киев, 18-21 мая 2004. – Киев, 2004. – С. 65.

5. Оксидные Cu-Co-Fe катализаторы окисления CO, нанесенные на углеродные нанотрубки / Е. В. Ищенко, В. К. Яцимирский, А. Г. Дяченко [и др.] // Теорет. и эксперим. химия. – 2006. – Т. 42, № 4. – С. 222–226.

6. Кінетичні закономірності окиснення CO на оксидному Fe-Co-Cu катализаторі та Co_2O_3 / В. К. Яцимирський, О. В. Іщенко [та ін.] // Доповіді НАН України. – 2003. – № 9. – С. 156–159.

7. Holodets G. I. Heterogeneous catalytic reaction involving molecular oxygen / G. I. Holodets. – Amsterdam: Elsevier Sc. Publ., 1983. – 567 p.

Надійшла до редколегії 31.05.13

Е. Іщенко, д-р хім. наук, С. Гайдай, канд хім. наук, Т. Захарова, канд хім. наук, О. Беда, канд хім. наук, КНУ імені Тараса Шевченка, Київ
Т. Карташова, канд хім. наук,
Национальный медицинский университет имени А.А. Богомольца, Киев

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОКИСЛЕНИЯ CO НА НАНЕСЕННОЙ НА УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ ОКСИДНОЙ Cu-Co-Fe СИСТЕМЕ

Изучена кинетика окисления CO на оксидной Cu-Co-Fe системе, нанесенной на углеродные нанотрубки, и показано, что экспериментальные данные согласуются с кинетической схемой Или-Ридила в полном соответствии с результатами исследований массивных оксидных Cu-Co-Fe катализаторов. Предложенный механизм обоснован соответствующим кинетическим уравнением, на основании которого рассчитаны эффективные константы скорости реакции ($K_{\text{эф}}$) и определены активационные параметры ($E_{\text{ак}}$) процесса окисления CO на данных катализаторах.

Ключевые слова: катализатор, монооксид углерода, кинетика, углеродные нанотрубки, оксидная Cu-Co-Fe система.

E. Ischenko, Professor, S. Gayday, PhD, T. Zakharova, PhD, O. Byeda, PhD, Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv
T. Kartashova, PhD,
O.O. Bohomolets National Medical University, Kyiv

KINETICS OF CO OXIDATION ON Cu-Co-Fe OXIDE CATALYSTS SUPPORTED ON CARBON NANOTUBES

Kinetics of CO oxidation on Cu-Co-Fe oxide catalysts supported on carbon nanotubes is investigated and it is shown, that the kinetic experimental data are submitted to the Eley-Readil mechanism in good agreement with bulk Cu-Co-Fe oxide catalysts. The data of activation energy for CO oxidation was determined for this catalyst.

Key words: catalyst, carbon monoxide, kinetics, carbon nanotubes, oxide Cu-Co-Fe system.

УДК 541.128

А. Яцимирський, канд. хім. наук,
КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

РОЗРАХУНОК pK_a ФЕНОЛІВ ТА ТІОЛІВ ЯК МОДЕЛІ ДЛЯ ОЦІНКИ КИСЛОТНОСТІ КАТАЛІЗАТОРІВ НА АКТИВОВАНОМУ ВУГІЛЛІ

Були обраховані pK_a ряду тіолів та фенолів з відхиленням від експериментальних значень менше одиниці. Апробовану методику можна застосовувати для теоретичної оцінки кислотності катализаторів на активованому вугіллі з різними функціональними групами прищепленими до поверхні.

Ключові слова: активоване вугілля, кислотність, катализ.

Одним з найперспективніших носіїв для створення твердих кислотно-основних катализаторів є активоване вугілля (АВ). Перевагами АВ є його висока питома поверхня та можливість хімічного прищеплення певних груп з утворенням стійких С-Х зв'язків ($X=S, N$).

Для моделювання поверхні АВ було обрано поліциклічні ароматичні вуглеводні типу коронена $\text{C}_{24}\text{H}_{12}$. За обрахунками для $\text{C}_{24}\text{H}_{12}$, $\text{C}_{54}\text{H}_{18}$ і $\text{C}_{96}\text{H}_{24}$ спостерігається зменшення довжини та зростання порядку зв'язку периферійних зв'язків С-С. Однак зміни параметрів зв'язку С-С прямують до певної границі [1] і адекватною моделлю може слугувати вже $\text{C}_{24}\text{H}_{12}$.

Методики модифікування АВ передбачають отримання умовної сполуки $\text{C}_{24}\text{H}_{11}\text{SH}$, або $\text{C}_{24}\text{H}_{11}\text{SHX}$, де $X=Br, CF_3, CCl_3, H, OH$ тощо, з кінцевим продуктом $\text{C}_{24}\text{H}_{10}\text{SO}_3\text{H}$. Для вивчення властивостей таких катализаторів, оцінки їхньої каталітичної активності було б цікаво обчислити, або принаймні оцінити їхню кислотність. Її можна оцінити за реакцією депротонування, за константою кислотності, або за pK_a в розчині. Визначення кислотності в розчині є кращим наближенням до реальності. Визначення pK_a експериментальним шляхом нашоветься принаймні на дві труднощі: складність самого експерименту та великий розкид розмірів часточок АВ. Існує досить багато варіантів теоретичного розрахунку pK_a [2, 3]. Для теоретичного обрахунку pK_a є проблемою те, що вона має логарифмічну залежність, і тому дуже чутлива до точності визначення енергії Гіббса.

Був обраний метод за яким проводиться кореляція між експериментальним значенням pK_a та обрахованим значенням різниці електронної енергії за присутності розчинника [4]. $pK_a = -\lg K_a = \frac{\Delta G_r}{2,303RT} =$

$= a_f \Delta E_{el}^{aq} + b_f$, де a та b – параметри, що визначаються методом найменших квадратів (вони містять систематичні похибки квантово-хімічної і сольватаційної моделей, ентропійні ефекти тощо), f – визначає певний клас сполук (за функціональною групою), а $\Delta E_{el}^{aq} = E_{A^-} - E_{AH}$ різниця між електронною енергією аніона та електронною енергією молекули.

Для використання цієї методики потрібні експериментальні значення pK_a , але більш-менш широко вони є для малих ароматичних молекул. Для поліароматичних

вуглеводнів, наприклад коронена чи антрацена, практично немає даних щодо pK_a його похідних.

Для ряду фенолів та тіолів було адаптовано цю методику [5] для програмного пакету ORCA [6]. Оскільки метою є розрахунок pK_a для досить великої молекули, то слід користуватися максимально економним варіантом розрахунку при збереженні прийнятної точності.

Такою прийнятною точністю вважають одну одиницю pK_a (5,703 кДж/моль для енергії). В табл.1 наведено дані для фенолів та тіолів, розраховані програмним пакетом ORCA функціоналом OLYP Ahlrichs-VTZ базис [7] в присутності води як розчинника. Експериментальні дані наведені з роботи [8].

Таблиця 1

Експериментальні та обраховані величини pK_a деяких фенолів та тіолів

Назва	pK_a , Exp	pK_a , Calc	ΔpK_a	Назва	pK_a , Exp	pK_a , Calc	ΔpK_a
2,4,5-триметилфенол	10,89	11,00	0,11	бутан-11-тіол	10,66	10,50	-0,16
2-метилфенол	10,32	10,32	0,00	етантіол	10,61	10,34	-0,27
4-метоксифенол	10,24	10,52	0,28	3-меркаптопропан-1,2-діол	9,46	9,70	0,24
3-метилфенол	10,09	10,13	0,04	метилтіогліколят	8,08	7,95	-0,13
фенол	9,98	9,90	-0,08	4-метилбензотіол	6,82	6,96	0,14
3-амінофенол	9,96	10,27	0,31	3-амінобензотіол	6,79	7,06	0,27
3-гідроксифенол	9,44	9,67	0,23	4-метоксibenзотіол	6,78	7,08	0,30
4-хлорфенол	9,38	9,21	-0,17	3- метилбензотіол	6,66	6,90	0,24
4-бромфенол	9,35	9,11	-0,24	тіофенол	6,62	6,64	0,02
3-хлорфенол	8,88	8,79	-0,09	3-гідрокситіофенол	6,5	6,50	0,00
3-бромфенол	8,87	8,69	-0,18	4-хлорбензотіол	6,14	5,99	-0,15
4-гідроксоізохінолін	8,47	7,74	-0,73	4-бромбензотіол	6,02	5,92	-0,10
3-нітрофенол	8,36	8,10	-0,26	3-хлорбензотіол	5,78	5,69	-0,09
4-ціанофенол	7,95	7,46	-0,49	3-нітробензотіол	5,24	4,96	-0,28
2,6-дінітрофенол	3,73	4,57	0,84				

Як можна побачити, відхилення значення pK_a обчисленого від експериментального (ΔpK_a) не перевищують одиниці, що є цілком задовільним результатом. Максимальні відхилення можна спостерігати в азотвмісних сполуках, а також в 4-метоксibenзентіолі. Здатність до передбачення методу досить висока. В цілому ΔpK_a для тіолів менші ніж для фенолів.

Окрім абсолютного значення pK_a цікава відносна кислотність в ряду однотипних сполук. Можна побачити, що здатність методу до передбачення відносної кислотності дещо краща, ніж для абсолютних значень кислотності.

Якщо кислотність сполуки різко відрізняється одна від одної, тоді, не зважаючи на похибку в обчисленні абсолютного значення, є вірний порядок слідування за кислотністю, як, наприклад, для 2,6-дінітрофенолу.

Для кращого визначення відносного порядку кислотності можна і необхідно прослідкувати закономірності впливу різних груп. Можна побачити, що похибка виникає при обчисленні pK_a для сполук, де є неподілені електронні пари. Зі збільшенням розміру атому цей ефект стає не таким різким, як можна це побачити на прикладі тіолів.

Таблиця 2

Енергія Гіббса (кДж/моль) реакції депротонування для деяких фенолів та тіолів.

Сполука	ΔG , Exp	Література	ΔG , Calc	$\Delta(\Delta G)$	Сполука	ΔG , Exp	Література	ΔG , Calc	$\Delta(\Delta G)$
3-нітрофенол	1371	[9]	1219	152	3-меркаптопропіонова кислота	1391	[12]	1435	-44
аміак	1657	[10]	1777	-120	метантіол	1467	[13]	1496	-29
4-ціанофенол	1363	[9]	1310	53	1,4-бутандітіол	1429	[14]	1457	-28
4-хлорфенол	1409	[9]	1393	16	етантіол	1460	[13]	1484	-24
2-метилфенол	1434	[9]	1422	12	бутан-1-тіол	1454	[15]	1476	-22
фенол	1437	[11]	1427	10	тіофенол	1395	[16]	1390	5
4-метоксифенол	1440	[9]	1431	9					
3-амінофенол	1441	[9]	1448	-7					

Джерелом похибки може бути обчислення електронної енергії як такої, тобто в вакуумі, й сольватні ефекти. Метод розрахунку pK_a не дозволяє розділити ці впливи. Можна побачити, що для більшості сполук є ефекти взаємодії різних енергетичних внесків, але не для всіх. Деякі висновки можна зробити, якщо подивитися на енергії в реакції депротонування в газовій фазі. Якщо наприклад в формулі для розрахунку кислотності розкласти ΔG_r на такі складові, як ΔG_r депротонування в газовій фазі, а потім ΔG сольватації окремо кожної складової, то переважний внесок буде від ΔG_r в газовій фазі.

На жаль, експериментальних даних як для pK_a , так і для ΔG реакції депротонування бракує. Для тіолів не вдалося знайти дані для сполук з нітро-, чи аміногрупою серед тих, для яких були обраховані значення pK_a . В таблиці 2 наведено дані щодо енергії Гіббса для реакції депротонування. Точність експериментальних даних

становить 8–9 кДж/моль. Обчислені дані ΔG програмою ORCA функціоналом OLYP Ahlrichs-VDZ базис [7].

Між розрахованими і експериментальними значеннями існують розбіжності, зменшити які можна застосувавши вищі та складніші рівні розрахунків. Але точніші розрахунки проводити не доцільно, оскільки застосувати їх для великих модельних молекул складно. Групи, що містять кисень та особливо азот, ймовірно мають різкий розподіл електронної густини і недосконалий опис неподілених електронних пар. Видно, що відхилення як для фенолів, так і для тіолів приблизно однакової величини та однакового характеру для кожного типу сполук. Оскільки проводиться лінеаризація для розрахунку pK_a , то цей ефект нівелюється. Можна побачити на прикладі тіофенолу та фенолу, де водень відщеплюється з різних центрів, що зі збільшенням розміру атому похибка в розрахунку менша. Для 4-метоксі-, та 3-амінофенолів неправильне передбачення кислотності викликане радше за все при визначенні енергії сольватації.

Таким чином, запропоновану методику визначення кислотності можна застосовувати. Слід провести ще детальніші дослідження для деяких функціональних груп і спробувати встановити системний характер похибки в розрахунку кислотності принаймні в однотипному ряду сполук. Є тенденція до заниження кислотності ароматичного типу сполук з аміногрупою. Отримано параметри, за якими можна буде розраховувати кислотність для модельних сполук.

Список використаних джерел

1. Реакционная способность двойных связей в активированном угле: квантово-химическое исследование / Д. А. Быков, А. Н. Задерко, А. М. Дацюк [и др.] // Теор. Эксперим. химия. – 2008. – Т. 44, № 1. – С. 30–34.
2. Avoiding gas-phase calculations in theoretical pKa predictions / R. Casanovas, D. Fernandez, J. Ortega-Castro [et al.] // Theor. Chem. Acc. – 2011. – Vol. 130. – P. 1–13.
3. Schmidt am Busch M. Accurate pKa determination for a heterogeneous group of organic molecules / M. Schmidt am Busch, E.W. Knapp // ChemPhysChem. – 2004. – Vol. 5. – P. 1513–1522.
4. Zhang S. Reliable and efficient first principles-based method for predicting pKa Values. 1. Methodology / S. Zhang, J. Baker, P. Pulay // J. Phys. Chem. – 2010. – Vol. 114. – P. 425–431.
5. Бондар Г. М. Квантово-механічний розрахунок рKa для фенолів та тиолів // Збірка тез доповідей Чотирнадцятої Міжнародної конференції студентів та аспірантів "Сучасні проблеми хімії", Київ 15-17 травня 2013. – К., 2013. – С. 136.
6. ORCA An ab initio, DFT and semiempirical SCF-MO package ORCA Version 2.8 Users Guide. – 2010. – <http://www.mpiibac.mpg.de/bac/logins/neese/description.php>.
7. Schäfer A. Fully optimized contracted gaussian basis sets for atoms Li to Kr / A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs // J. Chem. Phys. – 1992. – Vol. 97, No. 4. – P. 2571–2577.
8. Zhang S. A reliable and efficient first principles-based method for predicting pKa Values. 2. Organic Acids / S. Zhang, J. Baker, P. Pulay // J. Phys. Chem. A. – 2010. – Vol. 114, No. 1. – P. 432–442.
9. Kebarle P. Intrinsic acidities of substituted phenols and benzoic acids determined by gas phase proton transfer equilibria / P. Kebarle, T.B. McMahon // J. Am. Chem. Soc. – 1977. – Vol. 99. – P. 2222–2230.
10. MacKay G. J. Absolute gas-phase acidities of CH_3NH_2 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$, $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$, and $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ / G. J. MacKay, R. S. Hemsworth, D. K. Bohme // Can. J. Chem. – 1976. – Vol. 54. – P. 1624–1642.
11. Cumming J. B. Summary of gas phase measurements involving acids AH. Entropy changes in proton transfer reactions involving negative ions. Bond dissociation energies $D(\text{A-H})$ and electron affinities $EA(\text{A})$ / J. B. Cumming, P. Kebarle // Can. J. Chem. – 1978. – Vol. 56. – P. 1–9.
12. Caldwell G. Gas phase acidities of aliphatic carboxylic acids, based on measurements of proton transfer equilibria / G. Caldwell, R. Renneboog, P. Kebarle // Can. J. Chem. – 1989. – Vol. 67. – P. 611–618.
13. Bartmess J. E. Scale of acidities in the gas phase acidity scale from methanol to phenol / J. E. Bartmess, J. A. Scott, R. T. McIver Jr. // J. Am. Chem. Soc. – 1979. – Vol. 101. – P. 6046–6056.
14. Karty J. M. The RS-center dot HSR hydrogen bond: acidities of alpha,omega- dithiols and electron affinities of their monoradicals / J.M. Karty, Y. S. Wu, J. I. Brauman // J. Am. Chem. Soc. – 2001. – Vol. 123. – P. 9800–9805.
15. Taft R. W. Structural and solvent effects evaluated from acidities measured in dimethyl sulfoxide and in the gas phase / R. W. Taft, F. G. Bordwell // Acc. Chem. Res. – 1988. – Vol. 21. – P. 463–469.
16. Acidity trends in alpha,beta-unsaturated sulfur, selenium, and tellurium derivatives: comparison with C-, Si-, Ge-, Sn-, N-, P-, As-, and Sb-containing analogues / J. C. Guillemin, E. H. Riague, J. F. Gal [et al.] // Chem. Eur. J. – 2005. – Vol. 11. – P. 2145–2153.

Надійшла до редколегії 31.05.13

А. Яцимирский, канд. хим. наук,
КНУ имени Тараса Шевченко, Киев

РАССЧЕТ pK_a ФЕНОЛОВ И ТИОЛОВ КАК МОДЕЛИ ДЛЯ ОЦЕНКИ КИСЛОТНОСТИ КАТАЛИЗАТОРОВ НА АКТИВОВАННОГО УГЛЯ

Для ряда тиолов и фенолов были рассчитаны pK_a с отклонением от их экспериментальных значений менее единицы. Апробированную методику можно применить для теоретической оценки кислотности катализаторов на активированном угле с привитыми на поверхности различными функциональными группами.

Ключевые слова: активированный уголь, кислотность, катализ.

A. Yatsymyrskyi, PhD,
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

CALCULATION OF pK_a OF PHENOLS AND THIOLS AS A MODEL TO EVALUATE THE ACIDITY OF CATALYSTS ON ACTIVATED CHARCOAL

It was calculated a pK_a values for set of the phenols and thiols. The pK_a values don't deviate from its experimental values more than one unit. Tested method can be applied to theoretical predication of the acidity of activated charcoal catalyst with different functional groups on its surface.

Key words: activated charcoal, acidity, catalysis.

УДК 547.853.7

D. Milokhov, PhD-Student, O. Khilya, PhD, Yu. Volovenko, Professor,
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

SYNTHESIS OF 2,6-DIAMINO-5-HETARYLPYRIMIDINES AS POTENTIAL ANTIFOLATES

The ring transformation reactions of 2-hetaryl-2-(tetrahydro-2-furanylidene)acetonitriles with guanidine as 1,3-N,N-binucleophiles have been investigated. The method allows obtaining diaminopyrimidines, which have been of great interest in recent years due to their potent biological and pharmacological properties.

Key words: antifolate agents, diaminopyrimidines, 2-hetaryl-2-(tetrahydro-2-furanylidene)acetonitriles.

Introduction. Tetrahydrofolate cofactors are essential for the biosynthesis of purines, certain amino acids (serine, methionine), and thymidine. Most bacteria and plants produce these folate cofactors by de novo biosynthesis. Compounds that interfere with this pathway, antifolate agents, have found use in the clinic as antibacterials, antimalarials, and anticancer drugs [1].

Dihydrofolate reductase (DHFR) is an essential enzyme and plays a key role in the folate biosynthetic pathway. DHFR catalyzes the nicotinamide adenine dinucleotide phosphate (NADPH) dependent reduction of 7,8-dihydrofolate to tetrahydrofolate (THF). THF is then converted to 5,10-methylenetetrahydrofolate (5,10- CH_2THF) by serine hydroxymethyltransferase (SHMT) which supplies one-carbon unit from L-serine. 5,10-

CH_2THF is a vital cofactor for the methylation of 2'-deoxyuridine-5'-monophosphate (dUMP) monophosphate to 2'-deoxythymidine-5'-monophosphate (dTMP) catalyzed by thymidylate synthase (TS) [1, 2].

Inhibition of the folate cycle prevents biosynthesis of thymidine leading to inhibition of DNA biosynthesis and thus to inhibition of cell growth and proliferation. DHFR is an important target for drug development against cancer and a variety of infectious diseases caused by bacteria, protozoa, and fungi. DHFR inhibitors have been in clinical use for over 50 years as well-known anticancer, antibacterial, and antimalarial drugs, for example, methotrexate (MTX), trimethoprim (TMP), and pyrimethamine (PYR) (Fig. 1). In the past decade, an intensive search for more safer and potent compounds as

compared with available antifolates in the corresponding therapeutic areas have been undertaken [1–4].

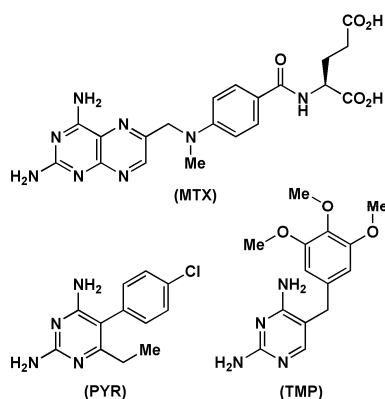


Fig. 1. Antifolates

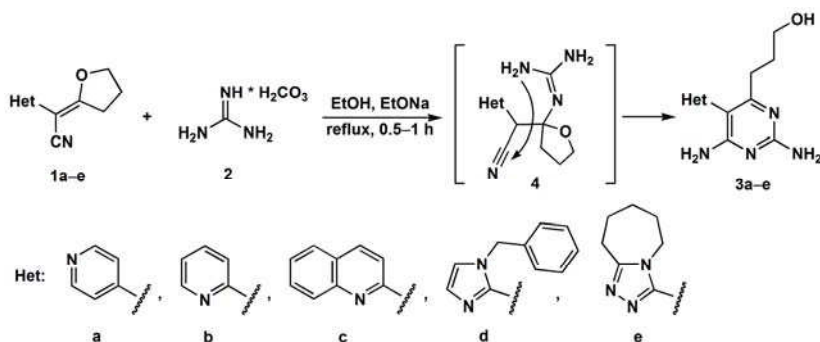
All DHFR inhibitors exhibiting IC_{50} 's in the micromolar range or less contain the 2,6-diaminopyrimidine pharmacophore. The pharmaceutical with aromatic, aliphatic and saturated heterocyclic moieties in the fifth position of the 2,6-diaminopyrimidines are well-known. Therefore it would be interesting to prepare the 2,6-diamino-5-hetarylpyrimidine derivatives as bioisosteric replacements.

Results and discussion. A general synthetic pathway for the preparation of 2,6-diaminopyrimidine scaffold consists of condensing enol ethers of β -ketonitriles with guanidine [2].

2-Hetaryl-2-(tetrahydro-2-furanyliden)acetonitriles **1** represent versatile building blocks in the synthetic chemistry on account of their 3-functionalized acrylonitriles fragment incorporated into unsaturated heterocyclic ring which can react with *N*-nucleophiles by a ring transformation. In this process the nucleophilic substitution of the bridged heteroatom causes a disconnection of the starting ring giving a ω -hydroxyalkyl side chain [5, 6]. Nitriles **1** have already been utilized as cyclic 1,3-dicarbonyl heteroanalogs in the synthesis of ω -hydroxyalkylheterocycles [7].

In this context, in the present work we have employed the 2-hetaryl-2-(tetrahydro-2-furanyliden)acetonitriles **1** as 1,3-bielectrophilic synthon containing the heterocyclic moiety in the synthesis of 2,6-diamino-5-hetarylpyrimidines **3**. The reaction of nitriles **1a-e** with guanidine carbonate **2** in the presence of sodium ethoxide gave rise to desired 3-[2,6-diamino-5-hetaryl-4-pyrimidinyl]-1-propanols **3a-e**.

The reaction has been suggested to proceed through the intermediate formation of Michael's adduct **4** with the subsequent disclosing tetrahydrofuranyliden ring and the intramolecular interaction of the spatially close amino and cyano groups that leads to pyrimidine derivatives **3**:



Thus, the final heterocyclic ring is formed by condensation while the starting saturated ring system discloses to give the ω -substituted side chain [8, 9].

The structures of the cyclization products **3a-e** were confirmed by IR, 1H NMR and ^{13}C NMR spectroscopy.

The absence of nitrile group absorption band in IR spectra evidently indicated the ring closure. The amino groups stretching vibrations are located at $3337\text{--}3103\text{ cm}^{-1}$.

1H NMR spectra reveal two singlets of amino groups at 5.7–6.2 ppm and $A_2M_2X_2$ spin system of the hydroxypropyl side chain at 1.5–3.3 ppm. The signal of OH proton is observed at 4.3–5.0 ppm. It is noteworthy that signals of the 2,3- CH_2 methylene protons of compound **3e** as well as Ph- CH_2 methylene protons of compound **3d** are observed in 1H NMR spectrum as multiplets owing to their diastereotopicity (Fig. 2).

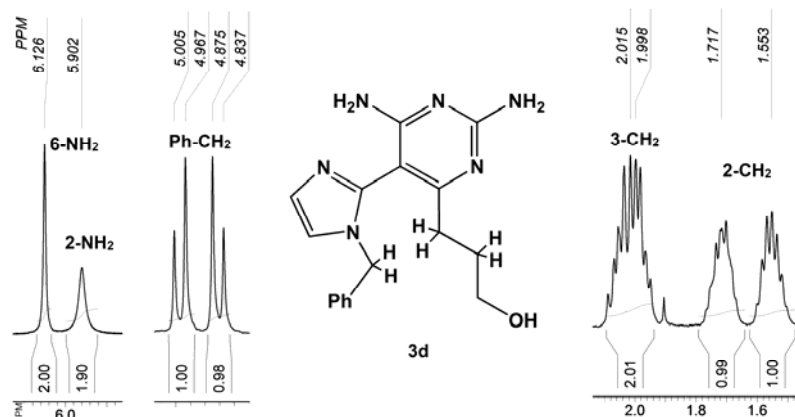


Fig. 2. 1H NMR data of compound **3d**

Conclusion. Present investigation has resulted in the efficient synthesis of biologically relevant compounds – 2,6-diamino-5-hetarylpyrimidines. Biological evaluation of compounds obtained as inhibitors of DHFR is currently in progress.

Experimental. Melting points were determined by using a Kofler-type hot stage microscope (Boetius VEB Analytik) and are corrected. 1H NMR spectra were recorded at 400 MHz on a Varian Mercury-400

spectrometer in DMSO- d_6 . Chemical shifts (δ) were given in ppm downfield from the internal standard TMS. The J values were given in Hz. ^{13}C NMR spectra were recorded at 100 MHz on the same instruments in DMSO- d_6 . The IR spectra were obtained with a FTIR Spectrometer Perkin Elmer BX II with KBr pellets. Elemental analyses were performed on a CHNOS elemental vario MICRO Cube analyzer. The reaction progress was monitored by TLC on Silufol UV-254 silica gel plates using CHCl_3 -MeOH (9:1) system as the eluent. 2-Hetaryl-2-(tetrahydro-2-furanylidene)acetonitriles **1a-e** were prepared according to the procedure published earlier [10].

General Procedure for the Preparation of 3-[2,6-diamino-5-(2-hetaryl)-4-pyrimidinyl]-1-propanols 3a-e. To a stirred solution of sodium (0.09 g, 4 mmole) in anhyd ethanol (5 mL) the corresponding amidine **2** (4 mmole) and 2-hetaryl-2-(tetrahydro-2-furanylidene)acetonitrile **1** (2 mmole) were added. The reaction mixture was refluxed for 0.5-1 h and ethanol was then evaporated in vacuo. The residue was triturated with H_2O , acidified with HCl to pH = 7, filtered off and recrystallized from appropriate solvent.

3-[2,6-Diamino-5-(4-pyridinyl)-4-pyrimidinyl]-1-propanol (3a). Colorless microcrystals (from ethanol); mp 273-274°C; yield: 0.43 g (88 %); IR (KBr): 3424, 3330, 3209, 3126, 1574, 1073 cm^{-1} ; ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6): δ = 1.65 (m, 2H, 2- CH_2), 2.20 (t, J = 7.8 Hz, 2H, 3- CH_2), 3.31 (t, J = 6.2 Hz, 2H, 1- CH_2), 4.28 (br s, 1H, OH), 5.74 (br s, 2H, 2- NH_2), 5.98 (s, 2H, 6- NH_2), 7.19 (dd, J = 4.2, 1.6 Hz, 2H, 3,5- H_{Het}), 8.56 (dd, J = 4.2, 1.6 Hz, 2H, 2,6- H_{Het}); ^{13}C NMR (100 MHz, DMSO- d_6): δ = 31.50, 31.96, 61.12, 105.17, 126.51, 145.04, 150.50, 162.03, 162.64, 165.77; Anal. Calcd for $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{N}_5\text{O}$: C, 58.76; H, 6.16; N, 28.55. Found: C, 58.63; H, 6.41; N, 28.44.

3-[2,6-Diamino-5-(2-pyridinyl)-4-pyrimidinyl]-1-propanol (3b). Colorless microcrystals (from ethanol); mp 171-172°C; yield: 0.45 g (92 %); IR (KBr): 3437, 3321, 3170, 3103, 1569, 1068 cm^{-1} ; ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6): δ = 1.70 (m, 2H, 2- CH_2), 2.34 (t, J = 7.8 Hz, 2H, 3- CH_2), 3.31 (t, J = 6.2 Hz, 2H, 1- CH_2), 4.42 (s, 1H, OH), 5.79 (s, 2H, 2- NH_2), 5.95 (s, 2H, 6- NH_2), 7.23 (m, $^3J_{5,4}$ = 7.5, $^3J_{5,6}$ = 4.9, $^4J_{5,3}$ = 1.0 Hz, 1H, 5- H_{Het}), 7.30 (m, $^3J_{3,4}$ = 7.8, $^4J_{3,5}$ = 1.0, $^5J_{3,6}$ = 0.8 Hz, 1H, 3- H_{Het}), 7.77 (m, $^3J_{4,3}$ = 7.8, $^3J_{4,5}$ = 7.5, $^4J_{4,6}$ = 1.8 Hz, 1H, 4- H_{Het}), 8.58 (m, $^3J_{6,5}$ = 4.9, $^4J_{6,4}$ = 1.8, $^5J_{6,3}$ = 0.8 Hz, 1H, 6- H_{Het}); ^{13}C NMR (100 MHz, DMSO- d_6): δ = 31.61, 32.00, 61.17, 107.05, 122.06, 126.37, 137.26, 149.80, 156.34, 162.36, 162.67, 166.59; Anal. Calcd for $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{N}_5\text{O}$: C, 58.76; H, 6.16; N, 28.55. Found: C, 58.95; H, 6.05; N, 28.62.

3-[2,6-Diamino-5-(2-quinolinyl)-4-pyrimidinyl]-1-propanol (3c). Colorless microcrystals (from ethanol); mp 196-197°C; yield: 0.55 g (93 %); IR (KBr): 3391, 3312, 3150, 1645, 1550, 1439 cm^{-1} ; ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6): δ = 1.76 (m, 2H, 2- CH_2), 2.43 (t, J = 7.3 Hz, 2H, 3- CH_2), 3.34 (t, J = 6.3 Hz, 2H, 1- CH_2), 4.52 (br s, 1H, OH), 5.87 (s, 2H, 2- NH_2), 6.20 (s, 2H, 6- NH_2), 7.48 (d, J = 8.3 Hz, 1H, 3- H_{Het}), 7.54 (t, J = 7.8 Hz, 1H, 7- H_{Het}), 7.70 (d, J = 7.8 Hz, 1H, 6- H_{Het}), 7.91 (d, J = 7.8 Hz, 1H, 5- H_{Het}), 7.98 (d, J = 7.8 Hz, 1H, 8- H_{Het}), 8.28 (d, J = 8.3 Hz, 1H, 4- H_{Het}); ^{13}C NMR (100 MHz, DMSO- d_6): δ = 31.68, 31.83, 60.99, 106.95, 124.47, 126.34, 126.54, 127.90, 128.86, 129.61,

136.52, 147.71, 157.07, 162.12, 162.63, 166.90; Anal. Calcd for $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{N}_5\text{O}$: C, 65.07; H, 5.80; N, 23.71. Found: C, 65.25; H, 5.88; N, 23.59.

3-[2,6-Diamino-5-(1-benzyl-1H-imidazol-2-yl)-4-pyrimidinyl]-1-propanol (3d). Colorless microcrystals (from ethanol); mp 162-163°C; yield: 0.48 g (74 %); IR (KBr): 3446, 3337, 3089, 1648, 1579, 1053 cm^{-1} ; ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6): δ = 1.55 (m, 1H, 2- CH_2), 1.71 (m, 1H, 2- CH_2), 1.89-2.00 (m, 2H, 3- CH_2), 3.29 (m, 2H, 1- CH_2), 4.83 (d, J = 15.3 Hz, 1H, $\text{CH}_2^{\text{a-Ph}}$), 4.96 (d, J = 15.3 Hz, 1H, $\text{CH}_2^{\text{b-Ph}}$), 5.05 (br s, 1H, OH), 5.90 (br s, 2H, 2- NH_2), 6.12 (s, 2H, 6- NH_2), 7.00 (d, J = 1.2 Hz, 1H, 5- H_{Het}), 7.05 (d, J = 7.6 Hz, 2H, 2,6- H_{Ph}), 7.11 (d, J = 1.2 Hz, 1H, 4- H_{Het}), 7.24 (m, 3H, 3,4,5- H_{Ph}); ^{13}C NMR (100 MHz, DMSO- d_6): δ = 31.42, 31.48, 49.76, 60.62, 96.50, 121.48, 127.80, 127.98, 128.63, 128.96, 137.71, 143.07, 163.26, 163.43, 169.38; Anal. Calcd for $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_6\text{O}$: C, 62.95; H, 6.21; N, 25.91. Found: C, 63.07; H, 6.36; N, 25.89.

3-(2,6-Diamino-5-(6,7,8,9-tetrahydro-5H-[1,2,4]triazolo[4,3-a]azepin-3-yl)pyrimidin-4-yl)propan-1-ol (3e). Colorless microcrystals (from ethanol); mp 294-295°C; yield: 0.51 g (84 %); IR (KBr): 3407, 3336, 3187, 2941, 1636, 1576 cm^{-1} ; ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6): δ = 1.54-1.77 (m, 8H, 6,7,8,9-(CH_2) $_{\text{Het}}$), 2.06 (m, 1H, 2- CH_2), 2.18 (m, 1H, 2- CH_2), 2.82-2.96 (m, 2H, 3- CH_2), 3.28 (t, J = 6.6 Hz, 2H, 1- CH_2), 3.63 (m, 2H, 5-(CH_2) $_{\text{Het}}$), 4.50 (s, 1H, OH), 5.98 (s, 2H, 2- NH_2), 6.13 (s, 2H, 6- NH_2); ^{13}C NMR (100 MHz, DMSO- d_6): δ = 25.24, 26.78, 28.07, 30.49, 31.47, 31.70, 44.89, 60.62, 92.64, 150.16, 157.10, 163.33, 163.58, 169.71; Anal. Calcd for $\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{N}_7\text{O}$: C, 55.43; H, 6.98; N, 32.32. Found: C, 55.57; H, 6.82; N, 32.19.

References

1. Kompis I. M. DNA and RNA Synthesis: Antifolates / I.M. Kompis, K. Islam, R.L. Then // Chem. Rev. – 2005. – Vol. 105. – P. 593–620.
2. Structure-based design, synthesis and preliminary evaluation of selective inhibitors of dihydrofolate reductase from *Mycobacterium tuberculosis* / M.H.R.I. El-Hamamsy, A.W. Smith, A.S. Thompson, M.D. Threadgill // Bioorg. Med. Chem. – 2007. – Vol. 15. – P. 4552–4576.
3. Algul O. 2,4-Diamino-5-(2-arylpropargyl)pyrimidine derivatives as new nonclassical antifolates for human dihydrofolate reductase inhibition / O. Algul, J.L. Paulsen, A.C. Anderson // J. Mol. Graph. Modelling. – 2011. – Vol. 29. – P. 608–613.
4. Design, synthesis, biological evaluation and computational investigation of novel inhibitors of dihydrofolate reductase of opportunistic pathogens / S. Bag, N.R. Tawari, M.S. Degani, S.F. Queener // Bioorg. Med. Chem. – 2010. – Vol. 18. – P. 3187–3197.
5. Synthesis of 2-(2-hetaryl)-6-hydroxy-3-(R-amino)-2-hexenenitriles / O. V. Khilya, T. A. Volovenko, A. V. Turov [et al.] // Chem. Heterocycl. Compd. – 2013. – Vol. 48. – P. 1770–1780.
6. A ring opening reaction of 2-hetaryl-2-(tetrahydro-2-furanylidene)acetonitriles with amino acids / O. V. Khilya, D. S. Milokhov, V. Yu. Postupalenko [et al.] // Monatsh. Chem. – 2013. – Vol. 144. – P. 1071–1079.
7. Reaction of 2-Hetaryl-2-(tetrahydro-2-furanylidene)acetonitriles with 1,3-N-Binucleophiles / D.S. Milokhov, O.V. Khilya, Yu.M. Volovenko [et al.] // Synlett. – 2012. – Vol. 23. – P. 2063–2068.
8. Patzel M. Ring transformation reactions of bridged 1,3-dicarbonyl heteroanalogues as a versatile entry to side chain functionalized alkylheterocycles / M. Patzel, J. Liebscher // Synthesis. – 1995. – P. 879–894.
9. Neidlein R. Synthesis of 1,2,4-oxadiazole substituted pyrazole, isoxazole and pyrimidine heterocycles / R. Neidlein, S. Li // J. Heterocycl. Chem. – 1996. – Vol. 33. – P. 1943–1949.
10. Synthesis of 2-hetaryl-2-(tetrahydrofuran-2-yliden)acetonitriles / O.V. Khilya, T. A. Volovenko, A. V. Turov [et al.] // Chem. Heterocycl. Compd. – 2011. – Vol. 47. – P. 1141–1154.

Надійшла до редколегії 28.05.13

Д. Мілохов, аспірант, О. Хилія, канд. хім. наук, Ю. Воловенко, д-р хім. наук, КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

СИНТЕЗ 2,6-ДІАМІНО-5-ГЕТАРИЛПІРИМІДИНІВ ЯК ПОТЕНЦІЙНИХ АНТИФОЛАТІВ

Досліджено реакцію трансформації циклу 2-гетарил-2-(тетрагідро-2-фураніліден)ацетонітрилів під дією гуанідину в якості 1,3-*N,N*-бінуклеофілу. Метод дозволяє отримувати похідні діамінопіримідинів, що становить значний інтерес в останні роки з огляду на їх потужні біологічні та фармакологічні властивості.

Ключові слова: антифолатні агенти, діамінопіримідини, 2-гетарил-2-(тетрагідро-2-фураніліден)ацетонітрили.

Д. Мілохов, аспірант, О. Хилія, канд. хім. наук, Ю. Воловенко, д-р хім. наук, КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

СИНТЕЗ 2,6-ДИАМИНО-5-ГЕТАРИЛПИРИМИДИНОВ В КАЧЕСТВЕ ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ АНТИФОЛАТОВ

Исследованы реакции трансформации цикла 2-гетарил-2-(тетрагидро-2-фуранилиден)ацетонитрилов под действием гуанидина в качестве 1,3-*N,N*-бинуклеофила. Метод позволяет получать производные диаминопиримидинов, что представляет значительный интерес в последние годы благодаря наличию у последних высокой биологической и фармакологической активности.

Ключевые слова: антифолатные агенты, диаминопиримидины, 2-гетарил-2-(тетрагидро-2-фуранилиден)ацетонитрилы.

УДК 547.814.5

О. Шабликін, канд. хім. наук,
КНУ імені Тараса Шевченка, Київ
С. Чумаченко, інженер,
Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України, Київ
В. Іщенко, канд. хім. наук, В. Хилія, д-р хім. наук, чл.-кор. НАН України,
КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

СИНТЕЗ 3-АРИЛІЗОКУМАРИНІВ ІЗ СУЛЬФАМІДНИМИ ГРУПАМИ

Досліджено взаємодію 3-арилізокумаринів із хлорсульфоновою кислотою та запропоновано метод введення в молекулу 3-арилізокумарину фармакофорного фрагменту сульфаміду.

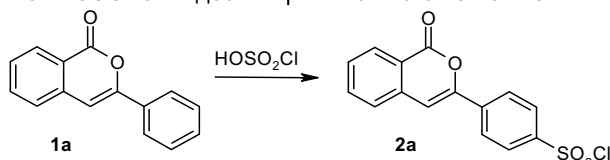
Ключові слова: ізокумарини (1H-ізохромен-1-они), хлорсульфування, сульфонаміди.

Інтерес дослідників до давно відомих синтетичних [1] та природних сполук [2] з ядром ізокумарину (1H-ізохромен-1-онів) з кожним роком лише посилюється, адже ці речовини мають надзвичайно великий потенціал застосування як в синтетичній органічній хімії (наприклад, для одержання ізохінолінів [3]), так і як біоактивні сполуки [4]. Однак і досі ізокумарини за масштабами застосування значно поступаються своїм структурним ізомерам – кумаринам та хромонам. На нашу думку, не в останню чергу це пов'язано із тим, що існуючі методики синтезу ізокумаринів [5] та їх похідних не дозволяють одержувати структури з певними функціональними групами. Одним із шляхів розв'язання цієї проблеми є хімічна модифікація ізокумаринів, наприклад, за допомогою малодосліджених для цього класу сполук реакцій електрофільного заміщення [6, 7].

Нами була вивчена можливість введення в молекулу 3-арилізокумарину фармакофорного фрагменту сульфаміду за допомогою реакцій сульфохлорування із наступною обробкою без додаткового очищення отриманих сульфохлоридів ароматичним аміном. Об'єктами дослідження

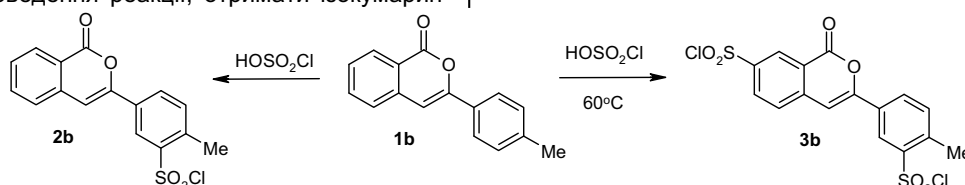
було обрано 3-арилізокумарини із електронодонорними (4-метил-) та електроноакцепторними (4-бром-, 3-нітро-) групами в ароматичному залишку, а також незаміщений 3-фенілізокумарин. Таким чином, була досліджена не лише можливість модифікації 3-арилізокумаринів сульфамідними групами, але й встановлений напрямок сульфохлорування 3-арилізокумаринів залежно від характеру замісників у ароматичному залишку.

В результаті обробки 3-фенілізокумарину **1a** надлишком хлорсульфонової кислоти (ХСК) за кімнатної температури швидко, з високим виходом та без утворення побічних продуктів відбувається сульфохлорування в 4-те положення фенільного замісника (за даними спектроскопії ^1H ЯМР) і утворення сульфонілхлорида **2a**. Подальше сульфохлорування не спостерігається навіть при підвищенні температури реакції та збільшенні кількості ХСК. Встановлено, що, порівняно із іншими випробуваними ізокумаринами, саме незаміщений 3-фенілізокумарин дає найкращі результати в реакції сульфохлорування (утворюється сполука спектрально чиста і з майже кількісним виходом).



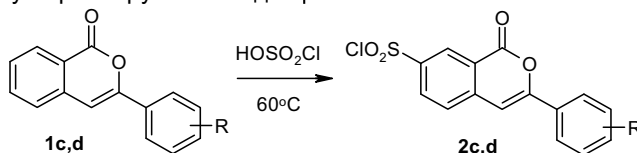
Наявність електронодонорного замісника в 3-(п-толіл)ізокумарині **1b** дозволяє, залежно від кількості ХСК та часу проведення реакції, отримати ізокумарин

2b з однією сульфохлоридною групою та ізокумарин **3b** з двома залишками SO_2Cl :



За наявності електроноакцепторних груп у арильному заміснику ізокумарина сульфохлорування від-

бувається виключно у 7-оме положення ізокумаринової системи:



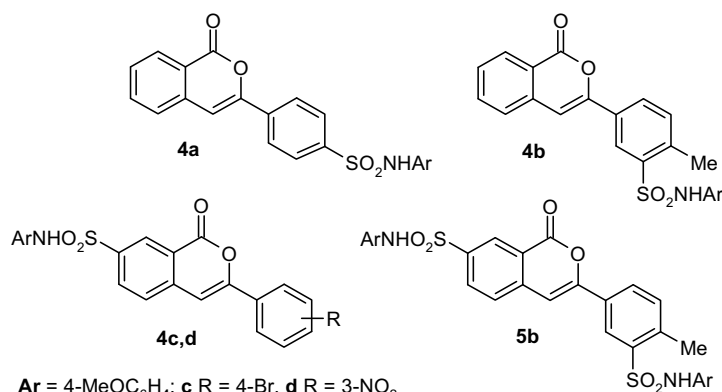
c R = 4-Br, d R = 3-NO₂

Напрямок заміщення однозначно встановлений за зміною сигналів у спектрах ^1H ЯМР: характерний для ізокумаринової системи сигнал 8-ого протону – дублет при 8,0–8,2 м.ч., – після введення замісника у 7-оме положення має вигляд уширеного синглету, або дублету з мета-константою та значно зміщується у слабке поле.

Слід зазначити, що хлорсульфування 3-(4-нітрофеніл)ізокумарину, за даними спектру ^1H ЯМР

реакційної суміші, також відбувається у 7-оме положення ізокумаринового ядра, хоча воно в даній сполучі спряжене з нітрогрупою; але ця реакція не є препаративно доцільною, оскільки супроводжується значною деструкцією речовини.

Отримані сульфонілхлориди **2a-d**, **3b** з високим виходом реагують з ароматичними амінами, так був отриманий ряд цільових сульфонамідів **4a-d**, **5b**:



Реакція відбувається за м'яких умов у розчині діоксану із застосуванням 10% надлишку аміну та додаванням двох еквівалентів триетиламіну.

Синтез сполуки **4d** був здійснений головним чином для однозначної ідентифікації структури вихідного сульфохлориду, одержання якого супроводжується частковим розкладом речовини; водночас, вилучення та очищення сульфонамідів не є проблематичними.

Таким чином, нами встановлено, що атака ХСК направлена в першу чергу на ароматичний замісник 3-арилізокумарину, і лише при наявності у ароматичному залишку електроноакцепторних груп – у 7-оме положенні ізокумаринового ядра; а одержані за цією реакцією сульфонілхлориди можуть бути легко трансформовані у сульфонаміди.

Експериментальна частина. Спектри ¹H ЯМР виміряні на приладі Varian Mercury 400. Контроль за проходженням реакції та чистотою одержаних продуктів здійснювався методом ТШХ на платівках Silufol UV-254, елюент хлороформ–метанол 19:1. Дані елементного аналізу відповідають розрахованим.

Вихідні ізокумарини **1a-d** синтезовані за методиками [8, 9] (**1a**), [9] (**1b**), [10] (**1c**), [11] (**1d**).

Загальна методика синтезу сульфонілхлоридів 2a, b, 3b. До 3 мл ХСК (6 мл для синтезу **3b**) додають за кімнатної температури при перемішуванні невеликими порціями, уникаючи сильного розігріву реакційної суміші, 1 г ізокумарину, після додавання останньої порції перемішують при кімнатній температурі ще 15 хв (1 год для синтезу **3b**), після чого виливають на 100 г льоду та залишають на 2–3 год. Світлий осад відфільтровують, промивають водою та висушують на повітрі.

Загальна методика синтезу сульфонілхлоридів 2c та 2d. Нагрівають до 60°C 4 мл ХСК та додають невеликими порціями при перемішуванні 1 г відповідного ізокумарину. Реакційну суміш перемішують при 60°C ще 20 хв, виливають на 100 г льоду та залишають на 2–3 год. Осад відфільтровують, промивають водою та висушують на повітрі.

Загальна методика синтезу сульфонамідів 4a-d, 5b. До розчину 1 ммоль відповідного сульфонілхлориду (використовують сульфонілхлориди, одержані за попередніми методиками без додаткового очищення) в 5 мл діоксану додають 1,1 ммоль *p*-метоксианіліну та 0,25 мл триетиламіну, трохи нагрівають при перемішуванні до утворення однорідної суміші та залишають на ніч, після чого виливають у 25 мл води. Осад, що утворився, відфільтровують, промивають водою та кристалізують із пропанолу-2 (**4a, b**) або суміші пропанол-2–диметилформамід (**4c, d, 5b**).

***N*-(4-Метоксифеніл)-4-(1-оксо-1H-ізохромен-3-іл)-бензенсульфонамід 4a:** вихід 75%, *T*_{топл} = 210°C. Спектр ¹H ЯМР, δ, м.ч., *J*, Гц: 3.67 (3H, с, CH₃O-4"), 6.72 (2H, д, *J*=8.8, H-3",5"), 6.99 (2H, д, *J*=8.8, H-2",6"), 7.54 (1H, с, H-4), 7.59 (1H, т, *J*=8.0, H-7), 7.68 (1H, д, *J*=8.0, H-5),

7.77 (2H, д, *J*=8.4, H-2',6'), 7.80 (1H, т, *J*=8.0, H-6), 8.02 (2H, д, *J*=8.4, H-3',5'), 8.17 (1H, д, *J*=8.0, H-8), 9.82 (1H, уш. с, NH).

***N*-(4-Метоксифеніл)-5-(1-оксо-1H-ізохромен-3-іл)-2-метилбензенсульфонамід 4b:** вихід 63%, *T*_{топл} = 227°C. Спектр ¹H ЯМР, δ, м.ч., *J*, Гц: 2.58 (3H, с, CH₃-4'), 3.65 (3H, с, CH₃O-4"), 6.71 (2H, д, *J*=8.8, H-3",5"), 7.00 (2H, д, *J*=8.8, H-2",6"), 7.38 (1H, с, H-4), 7.43 (2H, д, *J*=8.0, H-5'), 7.56 (1H, т, *J*=8.0, H-7), 7.67 (1H, д, *J*=7.6, H-5), 7.69 (2H, д, *J*=8.0, H-6'), 7.80 (1H, т, *J*=8.0, H-6), 8.16 (1H, д, *J*=7.6, H-8), 8.28 (1H, с, H-2'), 9.76 (1H, уш. с, NH).

3-(4-Бромфеніл)-1-оксо-1H-ізохромен-7-сульфонової кислоти 4-метоксифеніламід 4c: вихід 81%, *T*_{топл} = 253°C. Спектр ¹H ЯМР, δ, м.ч., *J*, Гц: 3.78 (3H, с, CH₃O-4"), 6.98 (2H, д, *J*=8.8, H-3",5"), 7.30 (2H, д, *J*=8.8, H-2",6"), 7.48 (1H, с, H-4), 7.63-7.68 (3H, м, H-5,2',6'), 7.89 (2H, д, *J*=8.4, H-3',5'), 8.03 (1H, д, *J*=8.4, H-6), 8.38 (1H, с, H-8), 9.79 (1H, уш. с, NH).

3-(3-Нітрофеніл)-1-оксо-1H-ізохромен-7-сульфонової кислоти 4-метоксифеніламід 4d: вихід 49%, *T*_{топл} = 186°C. Спектр ¹H ЯМР, δ, м.ч., *J*, Гц: 3.67 (3H, с, CH₃O-4"), 6.71 (2H, д, *J*=8.8, H-3",5"), 6.98 (2H, д, *J*=8.8, H-2",6"), 7.77-7.83 (3H, м, H-4,5,5'), 7.99 (1H, д, *J*=8.4, H-6'), 8.30 (1H, д, *J*=8.0, H-4'), 8.35 (1H, д, *J*=8.8, H-6), 8.46 (1H, с, H-8), 8.69 (1H, с, H-2'), 10.00 (1H, с, NH).

3-(4-Метилфеніл)-1-оксо-1H-ізохромен-3',7-дисульфонової кислоти ди-(4-метоксифеніл)амід 5b: вихід 72%, *T*_{топл} = 140°C. Спектр ¹H ЯМР, δ, м.ч., *J*, Гц: 2.50 (3H, с, CH₃-4'), 3.65 (6H, с, 2CH₃O-4"), 6.71-6.72 (4H, м, 2H-3", 2H-5"), 6.98-7.00 (2H, д, *J*=8.8, 2H-2", 2H-6"), 7.45 (2H, д, *J*=8.0, H-5'), 7.48 (1H, с, H-4), 7.78 (1H, д, *J*=8.4, H-5), 7.94 (2H, д, *J*=8.0, H-6'), 7.98 (1H, д, *J*=8.4, H-6), 8.46 (1H, с, H-8), 8.29 (1H, с, H-2'), 8.29 (1H, с, NH), 8.46 (1H, с, NH).

Список використаних джерел

1. Grabe C. Ueber Homophtalsäure (Phenäthylsäure-methylsäure-1,2) / C. Grabe, F. Trümper // Chem. Ber. – 1898. – В. 31. – P. 375–377.
2. Über nichtgerbende Substanzen des Extraktes aus dem Wurzelstock des Badans (Saxifraga crassifolia). I. Bergein / Tschitschibabin A. E., Kirssanow A. W., Korolew A. J., Woroschzow N. N. // Justus Liebigs Ann. Chem. – 1929. – Vol. 469. – P. 93–127.
3. Harper C.A. Ueber einige Abkömmlinge des Isocumarins, Isocarbostryls und Isochinolins / Harper C.A. // Chem. Ber. – 1896. – 29. – P. 2543–2549.
4. Synthesis and anti-cancer, anti-metastatic evaluation of some new fluorinated isocoumarins and 3,4-dihydroisocoumarins / O.R. Abid, M. Khalid, M. T. Hussain et al. // J. Fluorine Chem. – 2012. – Vol. 135. – P. 240–245.
5. Napolitano E. The Synthesis of Isocoumarins over the Last Decade / E. Napolitano // Org. Prep. Proc. – 1997. – Vol. 29, № 6. – P. 631–664.
6. Berti G. Some cases of facile hydrolytic of carbon-carbon bonds / G. Berti, A. Mazzilli // Ann. Chim. (Rome). – 1961. – Vol. 51. – P. 675.
7. Реакція хлорсульфування 3-арилізокумаринів / В.В. Іщенко, О.В. Шаблікіна, С.А. Чумаченко, В.П. Хилія // Актуальні проблеми син-

* Тут і далі H-4, H-5 і т.д. позначені сигнали протонів ізокумаринової системи, H-2', H-3' і т.д. – сигнали протонів арильного залишку в положенні 3 ізокумарину, H-2", H-3" і т.д. – сигнали протонів метоксифеніламінового фрагмента

тези і створення нових біологічно активних сполук та фармацевтичних препаратів: тези доп. Нац. науково-технічної конф. з міжн. участю. – Львів, 2008. – С. 68.

8. Gulgule S. Isocoumarins. IX. 3-Phenylisocoumarins and Synthesis of 3-Phenyl-3,4-dihydroisocoumarins, 3-Phenylisochromenes and 3-Phenylisochromans / S. Gulgule, R.N. Usgaonkar // J. Indian Chem. Soc. – 1971. – Vol. 48, № 8. – P. 707–712.

9. Legrand L. Heterocyclic sulfur compounds. XIII. 1-Thio, 2-thio and 1,2-dithioisocoumarins / L. Legrand, N. Lozac'h // Bull. Soc. Chim. France. – 1964. – № 8. – P. 1787–1793.

О. Шаблыккіна, канд. хім. наук,
КНУ імені Тараса Шевченка, Київ
С. Чумаченко, інженер,
Інститут біоорганічної хімії і нафтехімії НАН України, Київ
В. Іщенко, канд. хім. наук,
В. Хілія, д-р хім. наук, чл.-кор. НАН України
КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

СИНТЕЗ 3-АРИЛИЗОКУМАРИНОВ С СУЛЬФАМИДНЫМИ ГРУППАМИ

Исследовано взаимодействие 3-арилизокумаринов с хлорсульфоновой кислотой и предложен метод введения в молекулу 3-арилизокумарина фармакофорного фрагмента сульфида.

Ключевые слова: изокумарины (1H-изохромен-1-оны), хлорсульфирование, сульфонамиды.

O. Shablykina, PhD,
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv
S. Chumachenko, engineer,
Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv
V. Ishchenko, PhD, V. Khilya, Professor
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

SYNTHESIS OF 3-ARYLISOCOUMARINES WITH SULFAMIDE GROUPS

Interaction of 3-arylisoquinolines and Chlorosulfonic acid was investigated. Method of creation of pharmacophore sulfamide fragment into the 3-arylisoquinoline molecule was proposed.

Key words: isocoumarins (1H-isochromen-1-ones), chlorosulfonation, sulfonamides.

УДК 547.759.4

S. Krykun, Student, T. Yegorova, PhD, I. Levkov, PhD, Z. Voitenko, Professor,
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

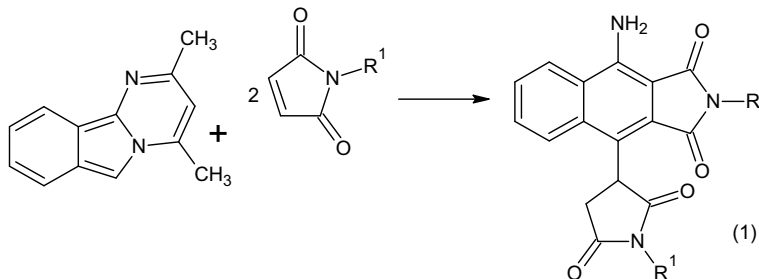
SYNTHESIS OF 4-AMINO-BENZO[F]ISOINDOLE DERIVATIVES BY REACTION 1-AMINO-2-ARYLISOINDOLES WITH MALEIMIDES

Investigated the reactivity of 1-amino-2-arylisoindoles, the main tautomeric forms for which is imine form. It is shown that the reaction of 1-amino-2-arylisoindoles with maleimides produces derivatives of 4-amino-benzo[f]isoindole. Developed two new methods for the synthesis of fluorescent derivatives of 4-amino-benzo[f]isoindole, which have several advantages relative described earlier in the literature: reaction speed, simple selection of products with high purity, better outputs.

Key words: isoindole, rearrangement, bis-Michael adduct.

Introduction. Derivatives of 4-amino-benzo[f]isoindole (1), also known as rearrangement products of the second type are object of interest from both practical and fundamental points of view. Thus, compounds containing succinimide fragment show diversified biological activity, including α -1A adrenergic receptor antagonist, androgen receptor antagonist, anxiolytic, antiviral, antibacterial, anti-inflammatory, antitumor, hypolipidaemic and fungicidal properties [1–6]. Compounds

with isoindole core should have antidepressant and anorexia effect [7, 8]. Compounds of type (1) have fluorescent properties [9, 10]. Methods of synthesis (1) are interesting from the perspective of theoretical chemistry. The formation of (1) was first shown by our research group for example 2,4-dimethylpyrimido[2,1-a]isoindole (Scheme 1), where (1) was formed as a result of rearrangement of exo-adduct Michael-Diels-Alder reaction [9].



Scheme 1. Interaction 2,4-dimethylpyrimido[2,1-a]isoindole with maleimides

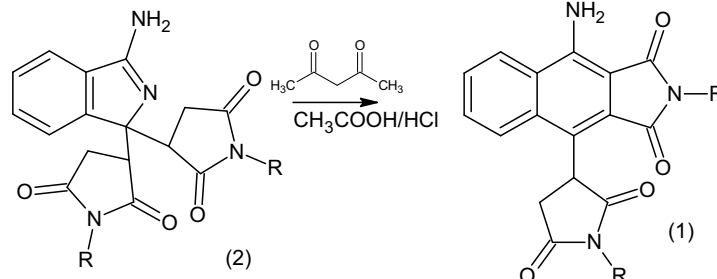
Another known method of synthesis of (1) is the interaction of bis-Michael adduct (2) of acetylacetone in acetic acid saturated with hydrogen chloride (Scheme 2). [10]

Results and discussion. This work is devoted to the study of the reactivity of substituted 1-aminoisoindoles in reactions with maleimides and synthesis of (1).

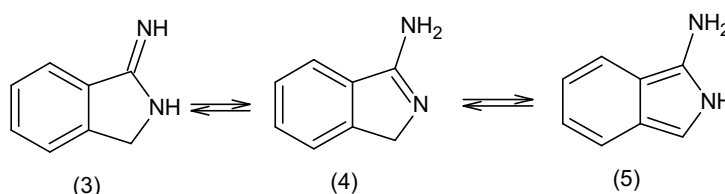
Previously, our research group has shown that in the reaction of 1-unsubstituted aminoisoindoles [11] and its analogue – 1-ethoxyisoindole [12] with maleimides as a result of a number of successive transformations bis-Michael adducts are formed, because for the Curtin-Hammett principle it is needed only a small amount of initial

reactants in equilibrium system for the successful completion of the reaction, and in case of 1-ethoxyisoindole depending on the substituent at the nitrogen atom in maleimide can be obtained *mono*- or *bis*-Michael adducts or there mixtures. In case of 1,2-dyarylisoindoles with fixed isoindole fragment interaction with maleimides follows the classical scheme and the rearrangement does not occur, but depending on reaction conditions Diels-Alder or

Michael adducts are formed[13]. Effect of substituents in the second position of 1-aminoisoindoles has not been yet studied. As you know, isoindole derivatives have a special type of tautomerism - isoindolo-isoindolenine tautomerism [14]. In case of the second substituent in position 1 aminoisoindole loses the opportunity to be in isoindolenine tautomeric form (4), but the basic form remains isoindole (5) and imine forms (3) (Scheme 3).



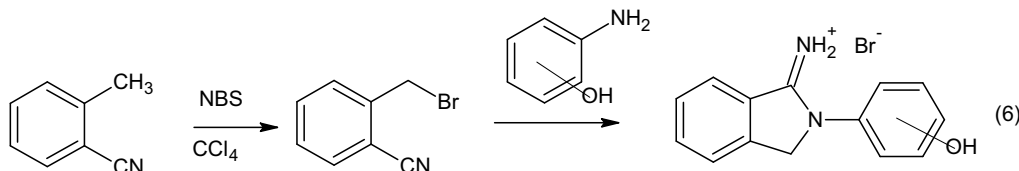
Scheme 2. Regrouping bis-Michael adduct



Scheme 3. Tautomeric forms

Source 1-amino-2-arylisoindoles (6) were synthesized from 2-methylbenzonitrile and the corresponding *ortho*-, *meta*- and *para*-aminophenols. It has been shown that reaction has good yields for *ortho*- and *meta*-substituted aminophenols, but in case of *para*-substituted aminophenol

synthesis was ineffective because of formation of by-products, most likely oxidation products. Therefore, further work was carried on *ortho*- and *meta*-substituted aminophenols and corresponding isoindoles (Scheme 4).



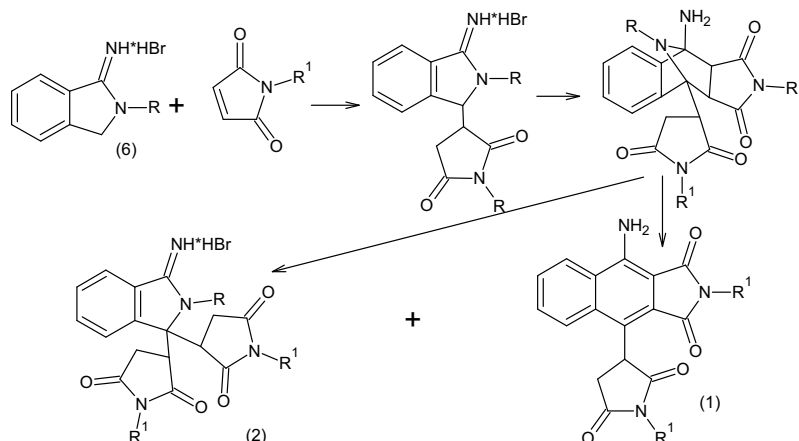
Scheme 4. Synthesis of isoindoles

While studying the reaction between (6) and maleimides in methanol at room temperature (conditions similar to the reaction of unsubstituted aminoisoindoles in [11]) in addition to the expected product (2) was obtained also compound (1), the ratio of the reaction products was about 1:1 (Scheme 5). Reaction in isopropyl alcohol gives same result. Since the initial isoindoles were as hydrobromide, the base form was generated *in situ* by addition of triethylamine. The formation of the reaction products can be imagined as successive attacks by Michael and Diels - Alder reaction followed by rearrangement in 7-azanorbornen system. There are two different rearrangement: 1) bond breaking in azanorbornen fragment to form compound (2) is similar to such as in case of unsubstituted 1-aminoisoindoles 2) rearrangement by scheme 6, resulting in forming compound (1) (Scheme 6). In fact there are two parallel reactions.

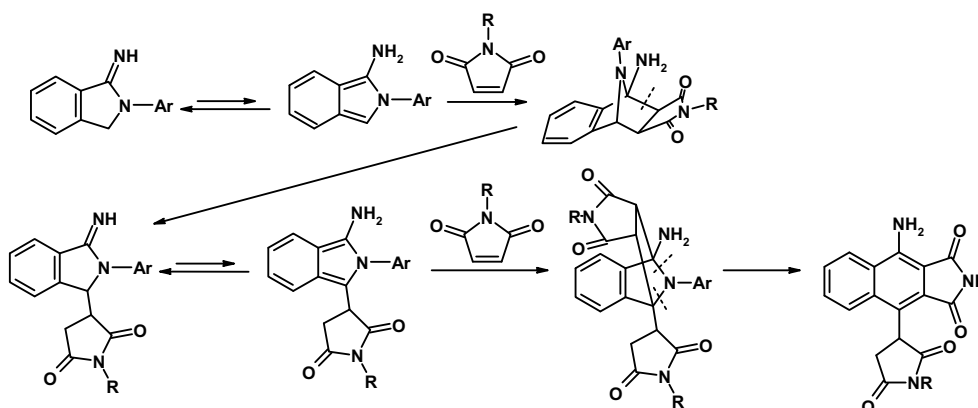
By selecting of the reaction conditions was shown the possibility of kinetic control of the reaction. A number of conditions were investigated and selected the most promising to shift the equilibrium toward the formation of product (1). Compounds (1) were obtained by the reaction at low temperature ($\sim 5^{\circ}\text{C}$) in acetonitrile. In this case, the main problem was the reaction speed - 5-7 days and

relatively low yield (30%). It was also shown that a slight increase in temperature does not significantly change result of the reaction - at room temperature in acetonitrile reaction time remained within 5-7 days. Significant problem is the solubility of starting materials at low temperatures, resulting in significantly increased reaction time. The same can be explained for relatively low output, which may be slightly increased by the elongation of reaction time, however, this approach is not effective.

Therefore, it was tried to use relatively low-boiling solvents, thereby controlling the reaction temperature. Reaction in dichloromethane gave the opportunity to obtain pure product (2). This also significantly reduced reaction time to 4-5 hours. Control was carried out by TLC, whereas identification was carried out by ^1H NMR. Previously, our research group has developed clear criteria for both possible products. Thus, for (2) are characteristic signals of succinimide protons 1.2-1.4 ($J = 6.0, 18.8$ Hz); 2.4-2.8 (9.2, 18.8 Hz) and 4.6-4.8 (6.0, 9.2 Hz) for protons Ha, Hb and Hc, respectively. For (1) type are characteristic signals of protons in succinimide 2.8-3.4 ($J = 7.2, 17.6$ Hz; $J = 9.2, 17.6$ Hz) and 5.2-5.4 ($J = 7.2, 9.2$ Hz). Typical spectras of corresponding adducts are shown in Fig. 1.



Scheme 5. General reaction scheme



Scheme 6. The proposed reaction mechanism

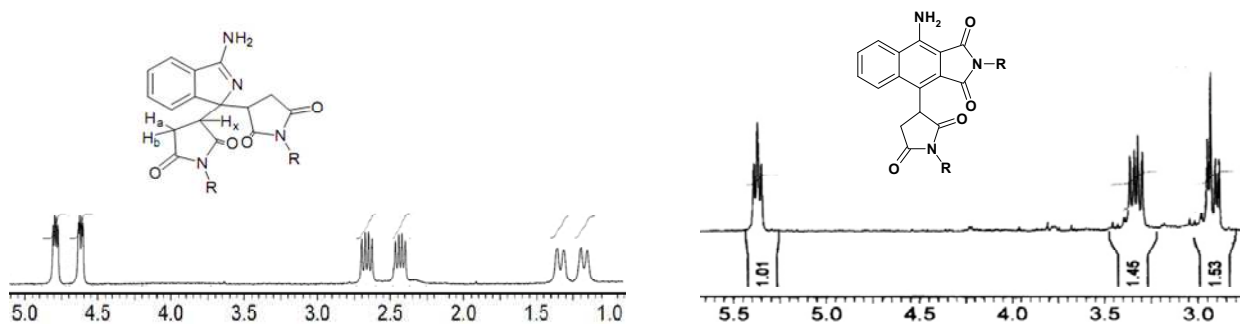


Figure 1. Bis-adduct Michael adduct; adduct of rearrangement of the second type

Conclusions. Investigated the reactivity of 1-amino-2-arylisoindoles, the main tautomeric forms for which is imine form. It is shown that the reaction of 1-amino-2-arylisoindoles with maleimides forms derivatives of 4-amino-benzo[*f*]isoindole. Developed two new methods for the synthesis of fluorescent derivatives of 4-amino-benzo[*f*]isoindole, which have several advantages relative described earlier in the literature – reaction speed, simple selection of products with high purity, better outputs.

Experimental part. The ¹H NMR and ¹³C NMR spectra (400.396 MHz) were recorded with a Varian Mercury 400 with TMS as internal standard. IR spectra were recorded with FT IR spectrometer Perkin Elmer BXII. Elemental analyses were realized with a Carlo Erba analyser.

Methods for synthesis of 3-amino-2-(2-hydroxyphenyl)-isoindol bromyd.

To 0.5 mol 2-bromobenzonitrile in 50 ml isopropyl alcohol added 0.5 mol 2-aminophenol, mixture was refluxed for 2 hours. After that precipitate formed was filtered off and recrystallized from isopropyl alcohol.

3-amino-2-(2-hydroxyphenyl)-isoindol bromyd

Yield 75%. ¹H NMR (DMSO d-6, 400 MHz), δ: 5.3 (s, 2H), 6.98 (d, *J* = 7.5 Hz, 1H), 6.97 (d, *J* = 7.5 Hz, 1H), 7.04 (d, *J* = 7.5 Hz, 1H), 7.08 (s, 1H), 7.44 (t, *J* = 8.0 Hz, 1H), 7.84 (t, *J* = 8.0 Hz, 1H), 9.18 (s, 2H), 10.05 (bs, 1H)

Methods of synthesis in acetonitrile.

Dissolved 4 mmol N-substituted aminoisoindole and 5 mmol of base (triethylamine) in 15 ml of acetonitrile, a solution of 8 mmol corresponding maleimide. Stirred the reaction mixture to dissolve the reactants. Lefted the solution for 3-4 days at room temperature with stirring. The crystalline precipitate formed was filtered off and recrystallized from isopropyl alcohol.

Methods of synthesis in dichloromethane.

Dissolved 4 mmol of N-substituted aminoisoindole and 5 mmol of base (triethylamine) in 25 ml of dichloromethane, a solution of 8 mmol corresponding maleimide. Reaction mixture was refluxed at the boiling point of dichloromethane for 5 hours. The crystalline precipitate formed was filtered off and recrystallized from isopropanol.

4-Amino-9-(2,5-dioxo-1-phenylpyrrolidin-3-yl)-1-phenyl-benzo[*f*]isoindole-1,3-dione.

Yield 75%. ^1H NMR (DMSO d-6, 400 MHz), δ : 3.06 (dd, $J = 7.2, 17.6$ Hz, 1H), 3.36 (dd, $J = 9.2, 17.6$ Hz, 1H), 5.46 (dd, $J = 7.2, 9.2$ Hz, 1H), 7.32 (d, $J = 7.6$ Hz, 2H), 7.40–7.54 (m, 8H), 7.58 (s, NH₂), 7.78 (t, $J = 7.8$ Hz, 1H), 7.87 (t, $J = 7.8$ Hz, 1H), 8.48 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H), 8.58 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H).

^{13}C NMR (DMSO d-6, 100 MHz), δ : 37.39, 39.01, 101.65, 122.81, 125.37, 125.51, 126.29, 126.47, 127.78, 127.89, 128.49, 128.53, 128.88, 129.53, 129.68, 131.01, 132.69, 133.72, 136.80, 146.00, 167.64, 168.84, 176.13, 177.89.

IR (KBr): 3428, 3334, 3066, 1698, 1638, 1494, 1370, 1164, 764 cm^{-1} .

Elemental analysis, calculated $\text{C}_{28}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_4$: C, 72.88; H, 4.15; N, 9.11; found: C, 72.83; H, 4.11; N, 9.17;

4-Amino-9-(2,5-dioxo-1-(p-methoxyphenyl)pyrrolidin-3-yl)-1-(p-methoxyphenyl)benzo[f]isoindole-1,3-dione.

Yield 70%. ^1H NMR (DMSO d-6, 400 MHz), δ : 8.58 (d, 1H), 8.47 (d, 1H), 7.86 (t, 1H), 7.78 (t, 1H), 7.54 (bs, 2H), 7.36 (d, 2H), 7.20 (d, 2H), 7.05 (m, 4H), 5.41 (dd, 1H), 3.91 (s, 3H), 3.89 (s, 3H), 3.17 (dd, 1H), 3.02 (dd, 1H).

Elemental analysis, calculated $\text{C}_{30}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_6$: C, 69.09; H, 4.45; N, 8.06; found: C, 69.20; H, 4.52; N, 7.95

4-Amino-9-(2,5-dioxo-1-(2,3-dimethylphenyl)pyrrolidin-3-yl)-1-(2,3-dimethylphenyl)benzo[f]isoindole-1,3-dione.

Yield 75%. ^1H NMR (DMSO d-6, 400 MHz), δ : 8.53 (d, 1H), 8.48 (d, 1H), 7.79 (t, 1H), 7.72 (t, 1H), 7.45 (s, 2H), 7.2–7.3 (m, 6H), 5.58 (dd, 1H), 3.41 (dd, 1H), 2.85 (dd, 1H), 2.2–2.3 (m, 12H).

Elemental analysis, calculated $\text{C}_{32}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{O}_4$: C, 74.26; H, 5.26; N, 8.12; found: C, 74.32; H, 5.28; N, 8.05

4-Amino-9-(2,5-dioxo-1-benzylpyrrolidin-3-yl)-1-benzylbenzo[f]isoindole-1,3-dione.

Yield 72%. ^1H NMR (DMSO d-6, 400 MHz), δ : 8.52 (d, 1H), 8.45 (d, 1H), 7.81 (t, 1H), 7.74 (t, 1H), 7.25–7.50 (m, 12H), 6.13 and 5.34 (dd, 1H), 4.71 (m, 4H), 3.24 (dd, 1H), 2.83 (dd, 1H).

Elemental analysis, calculated $\text{C}_{30}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_4$: C, 73.61; H, 4.74; N, 8.58; found: C, 73.82; H, 4.76; N, 8.51

4-Amino-9-(2,5-dioxo-1- α -naphthylpyrrolidin-3-yl)-1- α -naphthylbenzo[f]isoindole-1,3-dione.

Yield 65%. ^1H NMR (DMSO d-6, 400 MHz), δ : 8.45 (d, 1H), 8.38 (d, 1H), 7.67 (t, 1H), 7.60 (t, 1H), 7.3–7.6 (m, 16H), 5.24 (m, 1H), 3.58 (dd, 1H), 3.27 (dd, 1H).

Elemental analysis, calculated $\text{C}_{32}\text{H}_{24}\text{N}_3\text{O}_4$: C, 76.99; H, 4.13; N, 7.48; found: C, 77.10; H, 4.19; N, 7.40

References

1. Snyder S.H. Drugs and the Brain / S.H. Snyder. – Scientific American Library: New York, 1986. – 228 p.
2. Crider A. M. Synthesis and anticancer activity of nitroourea derivatives of phensuximide / A. M. Crider, T. M. Kolczynski, K. M. J. Yates // Med. Chem. – 1980 – V. 23. – P. 324–326.
3. Ando Y. Thalidomide Metabolism by the CYP2C Subfamily / Y. Ando, E. Fuse, W. D. Figg // Clin. Cancer Res. – 2002 – V. 8. – P. 1964–1973.
4. Freiberg C. Discovering the Mechanism of Action of Novel Antibacterial Agents through Transcriptional Profiling of Conditional Mutants / C. Freiberg, H. P. Fischer, N. A. Brunner // Antimicrob. Agents Chemother. – 2005 – V. 49. – P. 749–759.
5. Andrimid, a new peptide antibiotic produced by an intracellular bacterial symbiont isolated from a brown planthopper / A. Fredenhagen, S. Y. Tamura, P. T. M. Kenny et al. // J. Am. Chem. Soc. – 1987. – V. 109. – P. 4409–4411.
6. Adamantyl maleimide induced changes in adhesion molecules and ROS are involved in apoptosis of human gastric cancer cells / J. J. Wang, T. Y. Liu, P. H. Yin et al. // Anticancer Res. – 2000. – V. 20, № 5A. – P. 3067–3073.
7. Pharmacology and biochemical profile of a new anorectic drug: mazindol / M.O. Carruba, F. Zambotti, L. Vicentini et al // Garattini S. Central Mechanisms of Anorectic Drugs / Garattini S. Samanin R (eds). –New York: Raven Press, 1978. – P. 145–164.
8. Benzo- and cyclohexanomazindol analogues as potential inhibitors of the cocaine binding site at the dopamine transporter / W.J. Houlihan, U.F. Ahmad, J. Koletar et al. // J. Med. Chem. – 2002. – V. 45, №19. – P. 4110–4118.
9. Benzo[f]isoindole derivatives from cycloaddition reaction of 2,4-dimethylpyrimido[2,1-a]isoindole and aleimides / Z. V. Voitenko, O. A. Pokholenko, O. T. Ilkun et al. // C. R. Chimie. – 2006. – V. 9. – P. 1482–1487.
10. 4-Amino-benzo[f]isoindole derivatives: synthesis and fluorescence properties / I. V. Levkov, Z. V. Voitenko, O. A. Zaporozhets et al. // J. Chem. Res. – 2011. – № 4. – P. 209–213.
11. The Curtin-Hammett principle in action: 1-amino-3H-isoindole in cycloaddition reactions / I. V. Levkov, O. V. Turov, O. V. Shishkin et al. // Tetrahedron. – 2010. – V. 66, № 2. – P. 508–512.
12. Reaction of 1-ethoxyisoindole with maleimide and its derivatives / I. V. Levkov, S. Cassel, Z. V. Voitenko et al. // Heterocycles. – 2012. – № 7. – P. 1671–1681.
13. 2-Substituted-isoindoles: a novel synthetic route and a study of the Diels-Alder and Michael reactions / Z. V. Voitenko, V. V. Sypchenko, I. V. Levkov et al. // J. Chem. Res. – 2011. – № 11. – P. 615–618.
14. Veber D. F. 1-Arylisoindoles / D. F. Veber, W. Lwowski // J. Am. Chem. Soc. – 1963. – V. 85, P. 646–647.

Надійшла до редколегії 06.06.13

С. Крикун, студент, Т. Єгорова, канд. хім. наук, І. Левков, канд. хім. наук, З. Войтенко, д-р хім. наук, КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

СИНТЕЗ ПОХІДНИХ 4-АМІНО-БЕНЗО[*f*]ІЗОІНДОЛУ РЕАКЦІЄЮ 1-АМІНО-2-АРИЛІЗОІНДОЛІВ З МАЛЕЇНІМІДАМИ

Досліджено реакційну здатність 1-аміно-2-арилізоіндолів, для яких переважає імінна таутомерна форма. Було показано, що реакція 1-аміно-2-арилізоіндолів із малеїнімідами приводить до утворення похідних 4-аміно-бензо[*f*]ізоіндолу. Розроблено 2 методи синтезу флуоресцентних похідних 4-аміно-бензо[*f*]ізоіндолу, які мають декілька переваг порівняно із описаними раніше: швидкість реакції, простота виділення та очистки, кращі виходи.

Ключові слова: ізоіндол, перегрупування, біс-аддукт Міхаеля.

С. Крикун, студент, Т. Єгорова, канд. хім. наук, І. Левков, канд. хім. наук, З. Войтенко, д-р хім. наук, КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ 4-АМИНО-БЕНЗО[*f*]ИЗОИНДОЛА РЕАКЦИЕЙ 1-АМИНО-2-АРИЛИЗОИНДОЛОВ С МАЛЕИНИМИДАМИ

Исследована реакционная способность 1-амино-2-арилизоиндоллов, для которых преобладает иминная таутомерная форма. Показано, что реакция 1-амино-2-арилизоиндоллов с малеинимидами приводит к образованию производных 4-амино-бензо[*f*]изоиндола. Разработаны 2 метода синтеза флуоресцентных производных 4-амино-бензо[*f*]изоиндола, которые имеют несколько преимуществ по сравнению с описанными ранее: скорость реакции, простота выделения и очистки, лучшие выходы.

Ключевые слова: изоиндол, перегруппировка, бис-аддукт Михаэля.

УДК 547.466+547.814

М. Веселовська, канд. хім. наук, С. Шилін, канд. хім. наук,
В. Хиля, д-р хім. наук, чл.-кор. НАН України,
КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

МОДИФІКАЦІЯ АМІНОКИСЛОТНИХ ПОХІДНИХ КУМАРИНІВ 10-ГІДРОКСИДЕКАГІДРОІЗОХІНОЛІНОМ

На основі синтезованих раніше кумариніламінокислот за допомогою методу активованих естерів отримано низку нових, не описаних в літературі похідних, модифікованих конформаційно ускладненим 10-гідроксидекагідроізохіноліном.

Ключові слова: кумарини, амінокислоти, метод активованих естерів.

В попередніх роботах [1, 2] ми описали синтез різноманітних амінокислотних та пептидних похідних різних заміщених кумаринів. Одержані сполуки містять вільну карбоксильну функцію, що дозволяє проводити їх подальшу модифікацію з метою пошуку нових біологічно активних речовин.

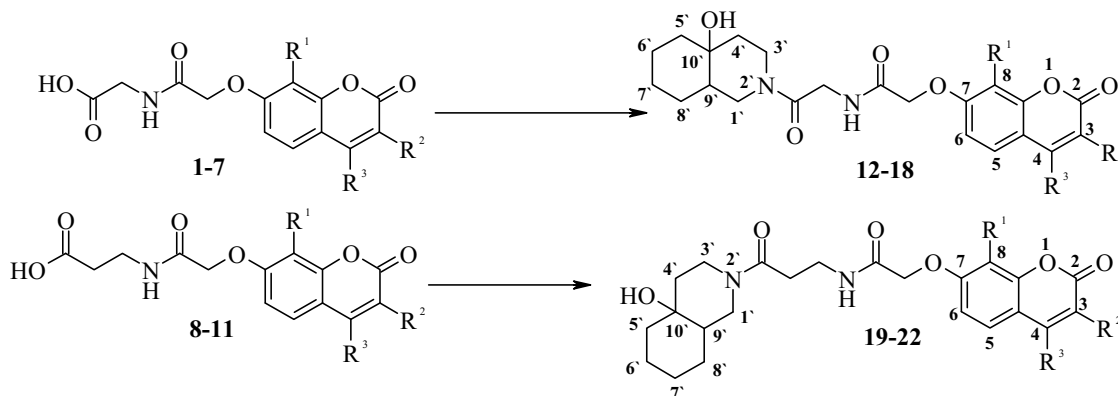
Відомо, що одне з обмежень широкого застосування в медицині біологічно активних пептидів – це їх чутливість до розщеплення ферментами організму [3]. Найпростішим методом подолання цього недоліку є N- або C-блокування поліпептидів. Для захисту C-кінцевої групи синтетичних пептидів часто використовують перетворення вільної карбоксильної функції сполуки на амідне угруповання із застосуванням у ряді випадків вторинних амінів [4]. Виходячи зі сказаного вище, ми вирішили провести блокування вільної карбоксильної групи за допомогою конформаційно ускладненого 10-гідроксидекагідроізохіноліну.

Слід відзначити, що гетероциклічна система ізохіноліну та його гідрованих похідних дуже широко розповсюджена в природі. Вона входить, наприклад, до складу алкалоїдів ізохінолінового ряду, знайдених в рослинах 30 родин. Система декагідроізохіноліну зустрічається в структурах інгібіторів ВІЛ-протеази, два з яких – саквінавір [5, 6] та нелфінавір [5, 7] отримали

дозвіл на практичне застосування для лікування цієї хвороби. В цих сполуках декагідроізохінолінове ядро імітує залишок проліну, що міститься в Р'-сайті природних субстратів ВІЛ-протеази. Похідні 10-гідрокси-декагідроізохіноліну використовували для синтезу леморану [8, 9] – активного анальгетика, який за знеболюючим ефектом перевищує дію морфіну. Крім цього, похідні декагідроізохіноліну є антагоністами рецепторів так званих збуджувачих амінокислот [10–12]. Їх застосовують для профілактики та лікування цілої низки неврологічних захворювань: церебральної ішемії, травм спинного мозку, хвороби Альцгеймера, м'язових спазмів, хвороби Паркінсона, мігрені, хронічних болей та ін. [13]. Можна припустити, що включення системи 10-гідроксидекагідроізохіноліну в структуру амінокислотного фрагменту приведе до утворення сполук з новими цікавими біологічними характеристиками.

В даній роботі як вихідні сполуки використовували похідні 3, 4, 8-заміщених 7-гідроксикумаринів, модифікованих залишками гліцину і β-аланіну.

Реакцію блокування декагідроізохіноліном вільної карбоксильної групи кумариніламінокислот здійснювали N-гідроксисукцинімідним методом в присутності діізопропілкарбодііміду як конденсуючого агента [14]:



Сполука	R ¹	R ²	R ³	Сполука	R ¹	R ²	R ³
1, 12	H	H	CH ₂ CH ₃	7, 18	CH ₃	(CH ₂) ₄	
2, 13	H	H	(CH ₂) ₂ CH ₃	8, 19	CH ₃	H	(CH ₂) ₂ CH ₃
3, 14	CH ₃	H	(CH ₂) ₂ CH ₃	9, 20	CH ₃	H	(CH ₂) ₃ CH ₃
4, 15	CH ₃	H	(CH ₂) ₃ CH ₃	10, 21	CH ₃	CH ₃	CH ₃
5, 16	H	CH ₂ C ₆ H ₅	CH ₃	11, 22	H	CH ₂ C ₆ H ₅	CH ₃
6, 17	H	(CH ₂) ₄					

Експериментальна частина. Перебіг реакцій та чистоту одержаних сполук контролювали методом тонкошарової хроматографії (ТШХ) на пластинках Merck 60 F254 у системах хлороформ – метанол (9:1) або (95:5). Температуру топлення вимірювали на столі Кофлера. Спектри ЯМР ¹H вимірювали на спектрометрах Varian VXR-300 і Varian Mercury-400 відносно ТМС (внутрішній стандарт). Результати елементного аналізу всіх синтезованих сполук відповідали розрахованим величинам.

Вихідні сполуки 1–11 одержано відповідно до [1, 2].

Загальна методика синтезу амідів амінокислотних та пептидних похідних кумаринів (12–22). До розчину 3 ммоль відповідної амінокислотної або пептидної похідної кумарину і 0,38 г (3,3 ммоль) N-гідроксисукциніміду в 20 мл абсолютного діоксану при інтенсивному перемішуванні додають 0,52 мл (3,3 ммоль) діізопропілкарбодііміду. Реакційну суміш витримують при перемішуванні впродовж 2 годин (хід реакції контролюють методом ТШХ). До утвореного активованого естеру додають розчин 0,51 г (3,3 ммоль) 10-гідроксидекагідроізо-

хіноліну в 10 мл абсолютного діоксану. Суміш перемішують 2–4 години (хід реакції контролюють методом ТШХ). Після завершення реакції відфільтровують осад діізопропілсечовини, до фільтрата додають 200 мл води. Утворений осад фільтрують та кристалізують з водного етанолу.

N-[2-(4-Етил-2-оксо-2Н-7-хроменілокси)ацетил]гліцил-*N*-декагідроізохінолін-10'-ол (12): вихід 42%, брутто-формула $C_{24}H_{30}N_2O_6$, т. пл. 118–119°C.

Спектр ЯМР 1H (300 МГц, DMSO- d_6 δ , м.ч., J/Гц): 1.23 (3H, т, $J_{HH}=8$, $CH_3CH_2CH_2-4$), 1.28–1.92 (11H, м, CH_2-4' , CH_2-5' , CH_2-6' , CH_2-7' , CH_2-8' , $CH-8'a$), 2.82 (2H, кв, $J_{HH}=8$, $CH_3CH_2CH_2-4$), 3.06 (1H, м, $CH_2-1'\alpha$), 3.25 (1H, $CH_2-3'\alpha$), 3.51 (1H, м, $CH_2-1'\beta$), 3.80 (1H, м, $CH_2-3'\beta$), 3.97 (2H, м, $CH_2NHCOCH_2O-7$), 4.36, 4.38 (1H, два с, $OH-4'a$), 4.69 (2H, с, CH_2O-7), 6.17 (1H, с, H-3), 7.00 (1H, с, H-8), 7.02 (2H, д, $J_{HH}=9$, H-6), 7.76 (1H, д, $J_{HH}=9$, H-5), 8.13 (1H, уш, с, NH).

N-[2-(2-Оксо-4-пропіл-2Н-7-хроменілокси)ацетил]гліцил-*N*-декагідроізохінолін-10'-ол (13): вихід 47%, брутто-формула $C_{25}H_{32}N_2O_6$, т. пл. 120.5–121.5°C.

Спектр ЯМР 1H (300 МГц, DMSO- d_6 δ , м.ч., J/Гц): 0.98 (3H, т, $J_{HH}=8$, $CH_3CH_2CH_2-4$), 1.17–2.00 (13H, м, CH_2-4' , CH_2-5' , CH_2-6' , CH_2-7' , CH_2-8' , $CH-8'a$, $CH_3CH_2CH_2-4$), 2.75 (2H, т, $J_{HH}=8$, $CH_3CH_2CH_2-4$), 3.06 (1H, м, $CH_2-1'\alpha$), 3.25 (1H, $CH_2-3'\alpha$), 3.51 (1H, м, $CH_2-1'\beta$), 3.80 (1H, м, $CH_2-3'\beta$), 3.99 (2H, м, $CH_2NHCOCH_2O-7$), 4.38, 4.39 (1H, два с, $OH-4'a$), 4.69 (2H, с, CH_2O-7), 6.18 (1H, с, H-3), 7.00 (1H, с, H-8), 7.02 (2H, д, $J_{HH}=8$, H-6), 7.77 (1H, д, $J_{HH}=8$, H-5), 8.13 (1H, уш, с, NH).

N-[2-(8-Метил-2-оксо-4-пропіл-2Н-7-хроменілокси)ацетил]гліцил-*N*-декагідроізохінолін-10'-ол (14): вихід 52%, брутто-формула $C_{26}H_{34}N_2O_6$, т. пл. 181.5–182.5°C.

Спектр ЯМР 1H (300 МГц, DMSO- d_6 δ , м.ч., J/Гц): 0.97 (3H, т, $J_{HH}=8$, $CH_3CH_2CH_2-4$), 1.10–1.98 (13H, м, CH_2-4' , CH_2-5' , CH_2-6' , CH_2-7' , CH_2-8' , $CH-8'a$, $CH_3CH_2CH_2-4$), 2.29 (3H, с, CH_3-8), 2.75 (2H, т, $J_{HH}=8$, $CH_3CH_2CH_2-4$), 3.07 (1H, м, $CH_2-1'\alpha$), 3.23 (1H, $CH_2-3'\alpha$), 3.52 (1H, м, $CH_2-1'\beta$), 3.81 (1H, м, $CH_2-3'\beta$), 3.97 (2H, м, $CH_2NHCOCH_2O-7$), 4.36, 4.38 (1H, два с, $OH-4'a$), 4.71 (2H, с, CH_2O-7), 6.18 (1H, с, H-3), 7.03 (2H, д, $J_{HH}=9$, H-6), 7.65 (1H, д, $J_{HH}=9$, H-5), 8.01 (1H, уш, с, NH).

N-[2-(4-Бутил-8-метил-2-оксо-2Н-7-хроменілокси)ацетил]гліцил-*N*-декагідроізохінолін-10'-ол (15): вихід 45%, брутто-формула $C_{27}H_{36}N_2O_6$, т. пл. 133.5–135°C.

Спектр ЯМР 1H (400 МГц, DMSO- d_6 δ , м.ч., J/Гц): 0.97 (3H, т, $J_{HH}=8$, $CH_3CH_2CH_2CH_2-4$), 1.18–1.67 (14H, м, CH_2-4' , CH_2-5' , CH_2-6' , CH_2-7' , CH_2-8' , $CH_3CH_2CH_2CH_2-4$), 1.78–1.98 (1H, м, $CH-8'a$), 2.34 (3H, с, CH_3-8), 2.74 (2H, т, $J_{HH}=8$, $CH_3CH_2CH_2CH_2-4$), 3.06 (1H, м, $CH_2-1'\alpha$), 3.27 (1H, $CH_2-3'\alpha$), 3.59 (1H, м, $CH_2-1'\beta$), 3.89–4.04 (3H, м, $CH_2-3'\beta$, $CH_2NHCOCH_2O-7$), 4.22, 4.26 (1H, два с, $OH-4'a$), 4.64 (2H, с, CH_2O-7), 6.07 (1H, с, H-3), 6.94 (2H, д, $J_{HH}=8$, H-6), 7.54 (1H, д, $J_{HH}=8$, H-5), 7.94 (1H, уш, с, NH).

N-[2-(3-Бензил-4-метил-2-оксо-2Н-7-хроменілокси)ацетил]гліцил-*N*-декагідроізохінолін-10'-ол (16): вихід 41%, брутто-формула $C_{30}H_{34}N_2O_6$, т. пл. 119.5–120.5°C.

Спектр ЯМР 1H (300 МГц, DMSO- d_6 δ , м.ч., J/Гц): 1.07–1.96 (11H, м, CH_2-4' , CH_2-5' , CH_2-6' , CH_2-7' , CH_2-8' , $CH-8'a$), 2.43 (3H, с, CH_3-4), 3.06 (1H, м, $CH_2-1'\alpha$), 3.24 (1H, м, $CH_2-3'\alpha$), 3.51 (1H, м, $CH_2-1'\beta$), 3.78–4.05 (5H, м, $CH_2-3'\beta$, $CH_2C_6H_5-3$, $CH_2NHCOCH_2O-7$), 4.35, 4.37 (1H, два с, $OH-4'a$), 4.68 (2H, с, CH_2O-7), 7.00 (1H, с, H-8), 7.04 (1H, д, $J_{HH}=9$, H-6), 7.24 (5H, м, $CH_2C_6H_5-3$), 7.74 (1H, д, $J_{HH}=9$, H-5), 8.13 (1H, уш, с, NH).

N-[2-(3,4-тетрагідро-2-оксо-2Н-7-хроменілокси)ацетил]гліцил-*N*-декагідроізохінолін-10'-ол (17): вихід 53%, брутто-формула $C_{26}H_{32}N_2O_6$, т. пл. 137–138°C.

Спектр ЯМР 1H (300 МГц, DMSO- d_6 δ , м.ч., J/Гц): 1.17–1.98 (15H, м, CH_2-8 , CH_2-9 , CH_2-4' , CH_2-5' , CH_2-6' , CH_2-7' , CH_2-8' , $CH-8'a$), 2.40 (2H, м, CH_2-10), 2.76 (2H, м, CH_2-7), 3.06 (1H, м, $CH_2-1'\alpha$), 3.25 (1H, м, $CH_2-3'\alpha$), 3.51 (1H, м, $CH_2-1'\beta$), 3.78–4.05 (3H, м, $CH_2-3'\beta$, $CH_2NHCOCH_2O-7$), 4.37, 4.39 (1H, два с, $OH-4'a$), 4.66 (2H, с, CH_2O-3), 6.98 (2H, м, H-2, H-4), 7.64 (1H, д, $J_{HH}=9$, H-1), 8.14 (1H, уш, с, NH).

N-[2-(8-Метил-3,4-тетрагідро-2-оксо-2Н-7-хроменілокси)ацетил]гліцил-*N*-декагідроізохінолін-10'-ол (18): вихід 57%, брутто-формула $C_{27}H_{34}N_2O_6$, т. пл. 191–192°C.

Спектр ЯМР 1H (300 МГц, DMSO- d_6 δ , м.ч., J/Гц): 1.14–1.95 (15H, м, CH_2-8 , CH_2-9 , CH_2-4' , CH_2-5' , CH_2-6' , CH_2-7' , CH_2-8' , $CH-8'a$), 2.29 (3H, с, CH_3-4), 2.41 (2H, м, CH_2-10), 2.77 (2H, м, CH_2-7), 3.07 (1H, м, $CH_2-1'\alpha$), 3.27 (1H, м, $CH_2-3'\alpha$), 3.51 (1H, м, $CH_2-1'\beta$), 3.79–3.97 (3H, м, $CH_2-3'\beta$, $CH_2NHCOCH_2O-7$), 4.36, 4.39 (1H, два с, $OH-4'a$), 4.69 (2H, с, CH_2O-3), 6.99 (1H, д, $J_{HH}=9$, H-2), 7.53 (1H, д, $J_{HH}=9$, H-1), 7.99 (1H, уш, с, NH).

N-[2-(8-Метил-2-оксо-4-пропіл-2Н-7-хроменілокси)ацетил]β-аланіл-*N*-декагідроізохінолін-10'-ол (19): вихід 44%, брутто-формула $C_{27}H_{36}N_2O_6$, т. пл. 175.5–177°C.

Спектр ЯМР 1H (300 МГц, DMSO- d_6 δ , м.ч., J/Гц): 0.97 (3H, т, $J_{HH}=8$, $CH_3CH_2CH_2-4$), 1.11–1.94 (14H, м, CH_2-4' , CH_2-5' , CH_2-6' , CH_2-7' , CH_2-8' , $CH_3CH_2CH_2-4$), 2.26 (3H, с, CH_3-8), 2.46 (2H, м, $CH_2CH_2NHCOCH_2-7$), 2.74 (2H, т, $J_{HH}=8$, $CH_3CH_2CH_2-4$), 3.01 (1H, м, $CH_2-1'\alpha$), 3.19–3.49 (4H, м, $CH_2-3'\alpha$, $CH_2-1'\beta$, $CH_2CH_2NHCOCH_2-7$), 3.79–4.06 (1H, м, $CH_2-3'\beta$), 4.34 (1H, уш, с, $OH-4'a$), 4.63 (2H, с, CH_2O-7), 6.18 (1H, с, H-3), 6.97 (2H, д, $J_{HH}=9$, H-6), 7.64 (1H, д, $J_{HH}=9$, H-5), 7.96 (1H, уш, т, NH).

N-[2-(4-Бутил-8-метил-2-оксо-2Н-7-хроменілокси)ацетил]β-аланіл-*N*-декагідроізохінолін-10'-ол (20): вихід 42%, брутто-формула $C_{28}H_{38}N_2O_6$, т. пл. 163.5–164.5°C.

Спектр ЯМР 1H (400 МГц, DMSO- d_6 δ , м.ч., J/Гц): 0.96 (3H, т, $J_{HH}=8$, $CH_3CH_2CH_2CH_2-4$), 1.10–1.66 (14H, м, CH_2-4' , CH_2-5' , CH_2-6' , CH_2-7' , CH_2-8' , $CH_3CH_2CH_2CH_2-4$), 1.75–1.88 (1H, м, $CH-8'a$), 2.30 (3H, с, CH_3-8), 2.44 (2H, м, $CH_2CH_2NHCOCH_2-7$), 2.73 (2H, т, $J_{HH}=8$, $CH_3CH_2CH_2CH_2-4$), 2.97 (1H, м, $CH_2-1'\alpha$), 3.26–3.57 (4H, м, $CH_2-3'\alpha$, $CH_2-1'\beta$, $CH_2CH_2NHCOCH_2-7$), 3.85 (1H, м, $CH_2-3'\beta$), 4.15 (1H, уш, с, $OH-4'a$), 4.54 (2H, с, CH_2O-7), 6.06 (1H, с, H-3), 6.87 (2H, д, $J_{HH}=9$, H-6), 7.52 (1H, д, $J_{HH}=9$, H-5), 7.87 (1H, уш, с, NH).

N-[2-(3,4,8-Триметил-2-оксо-2Н-7-хроменілокси)ацетил]β-аланіл-*N*-декагідроізохінолін-10'-ол (21): вихід 55%, брутто-формула $C_{26}H_{34}N_2O_6$, т. пл. 142–143.5°C.

Спектр ЯМР 1H (400 МГц, DMSO- d_6 δ , м.ч., J/Гц): 1.10–1.59 (10H, м, CH_2-4' , CH_2-5' , CH_2-6' , CH_2-7' , CH_2-8'), 1.72–1.90 (1H, м, $CH-8'a$), 2.10 (3H, с, CH_3-4), 2.30 (3H, с, CH_3-8), 2.34 (3H, с, CH_3-3), 2.41 (2H, м, $CH_2CH_2NHCOCH_2-7$), 2.96 (1H, м, $CH_2-1'\alpha$), 3.23–3.58 (4H, м, $CH_2-3'\alpha$, $CH_2-1'\beta$, $CH_2CH_2NHCOCH_2-7$), 3.81, 4.12 (1H, два с, $CH_2-3'\beta$), 4.18, 4.21 (1H, два с, $OH-4'a$), 4.52 (2H, с, CH_2O-7), 6.87 (1H, д, $J_{HH}=9$, H-6), 7.49 (1H, д, $J_{HH}=9$, H-5), 7.87 (1H, уш, т, NH).

N-[2-(3-Бензил-4-метил-2-оксо-2Н-7-хроменілокси)ацетил]гліцил-*N*-декагідроізохінолін-10'-ол (22): вихід 42%, брутто-формула $C_{31}H_{36}N_2O_6$, т. пл. 184.5–186°C.

Спектр ЯМР 1H (300 МГц, DMSO- d_6 δ , м.ч., J/Гц): 1.09–1.58 (10H, м, CH_2-4' , CH_2-5' , CH_2-6' , CH_2-7' , CH_2-8' , $CH-8'a$), 1.80 (1H, м, $CH-8'a$), 2.41 (3H, с, CH_3-4), 2.49 (2H, м, $CH_2CH_2NHCOCH_2-7$), 2.95 (1H, м, $CH_2-1'\alpha$), 3.27–3.57 (4H, м, $CH_2-3'\alpha$, $CH_2-1'\beta$, $CH_2CH_2NHCOCH_2-7$), 3.82, 4.16 (1H, два с, $CH_2-3'\beta$), 3.93 (2H, с, $CH_2C_6H_5-3$), 4.17, 4.19 (1H, два с, $OH-4'a$), 4.51 (2H, с, CH_2O-7), 6.90 (1H, с, H-8), 6.93 (1H, д, $J_{HH}=9$, H-6), 7.20 (5H, м, $CH_2C_6H_5-3$), 7.64 (1H, д, $J_{HH}=9$, H-5), 8.00 (1H, т, $J_{HH}=9$, NH).

Список використаних джерел

1. Аминокислотные производные 3-гидрокси-7,8,9,10-тетрагидро-бензо[с]хромен-6-она / М.М. Гаразд, Я.Л. Гаразд, С.В.Шилин, В.П. Хиля // Химия природных соединений. – 2002. – 5. – С. 338–344.
2. Шилин С.В. Синтез дипептидных производных 3,4-замещенных 7-гидроксикумаринов / С.В. Шилин, М.М. Гаразд, В.П. Хиля // Химия природных соединений. – 2008. – 3. – С. 239–242.
3. Kleinert H.D. Renin inhibitors: Discovery and development / H.D. Kleinert // Am. J. Hypertens. – 1989. – 2 (8). – С. 800–808.
4. Antimicrobial Peptides with Stability toward Tryptic Degradation / J. Svenson, W. Stensen, B.-O. Brandsdal et al. // Biochemistry. – 2008. – 47 (12). – 3777–3788.
5. Ghosh A.K. Syntheses of FDA Approved HIV Protease Inhibitors / A.K. Ghosh, G. Bilcer, G. Schiltz // Synthesis. – 2001. – 15. – С. 2203–2229.
6. Studies toward the large-scale synthesis of the HIV proteinase inhibitor Ro 31-8959 / K.E.B. Parkes, D.J. Bushnell, P.H. Crackett et al. // J. Org. Chem. – 1994. – 59 (13). – С. 3656–3664.
7. Viracept (Nelfinavir mesylate, AG1343): A potent, orally bioavailable inhibitor of HIV-1 protease / S.W. Kaldor, V.J. Kalish, J.F. Davies et al. // J. Med. Chem. – 1997. – 40 (24). – С. 3979–3985.
8. Henecka H. Neue Synthesen in der Morphinanreihe / H. Henecka // Justus Liebig's Ann. Chem. – 1953. – Vol. 583, № 1. – С. 110–128.
9. Граник В.Г. Основы медицинской химии: учеб. пособие для вузов / В.Г. Граник. – М.: Вузовская книга, 2006. – 384 с.
10. Synthesis of 6-oxodecahydroisoquinoline-3-carboxylates. Useful intermediates for the preparation of conformationally defined excitatory amino acid antagonists / M.B. Anold, N.R. Augenstein, C.F. Bertsch et al. // J. Org. Chem. – 1991. – 56. – С. 4388–4392.
11. 6-Substituted decahydroisoquinoline-3-carboxylic acids as potent and selective conformationally constrained NMDA receptor antagonist / P.L. Ornstein, D.D. Schoepp, M.B. Arnold et al. // J. Med. Chem. – 1992. – 35 (19). – С. 3547–3560.
12. Moloney M.G. Excitatory amino acids / M.G. Moloney // Nat. Prod. Rep. – 2002. – 19 (5). – С. 597–616.
13. US Patent 5356902 Int. C1, A01N 43/42. Eli Lilly and Company; Filed Nov. 6, 1992; Patented Oct. 18, 1994.
14. Гершкович А.А. Химический синтез пептидов / А.А. Гершкович, В.К. Кибирев. – К.: Наукова думка, 1992. – 360 с.

Надійшла до редколегії 29.05.13

М. Веселовская, канд. хим. наук, С. Шилин, канд. хим. наук,
В. Хиля, д-р хим. наук, чл.-корр. НАН Украины,
КНУ имени Тараса Шевченко, Киев

МОДИФИКАЦИЯ АМИНОКИСЛОТНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ КУМАРИНОВ 10-ГИДРОКСИДЕКАГИДРОИЗОХИНОЛИНОМ

На основе синтезированных ранее кумариламинокислот при помощи метода активированных эфиров получен ряд новых, не описанных в литературе соединений, модифицированных конформационно затрудненным 10-гидроксидекагидроизохинолином.

Ключевые слова: кумарины, аминокислоты, метод активированных эфиров.

M. Veselovska, PhD, S. Shylin, PhD, V. Khilya, Professor,
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

MODIFICATION OF THE AMINO ACID DERIVATIVES OF COUMARINS BY 10-HYDROXYDECAHYDROISOQUINOLINE

Based on previously synthesized coumarin amino acids, using the method of activated esters a number of new, undescribed in the literature derivatives, modified by conformationally complicated 10-hydroxydecahydroisoquinoline, were obtained.

Key words: coumarins, amino acids, method of activated esters.

УДК 547.814.5

О. Шабликін, канд. хим. наук, В. Іщенко, канд. хим. наук,
КНУ імені Тараса Шевченка, Київ
С. Чумаченко, інженер,
Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України, Київ
В. Хиля, д-р хим. наук, чл.-корр. НАН Украины,
КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

ВНУТРІШНЬОМОЛЕКУЛЯРНА ЦИКЛІЗАЦІЯ 3-(2-КАРБОКСИФЕНІЛ)-ТА 3-(2-КАРБОКСИБЕНЗИЛ)ІЗОКУМАРИНУ

Досліджено внутрішньомолекулярну циклізацію 3-(2-карбоксибензил)- та 3-(2-карбоксибензил)ізокумарину під дією сильних мінеральних кислот; досліджено поведінку одержаних конденсованих систем в лужному середовищі.

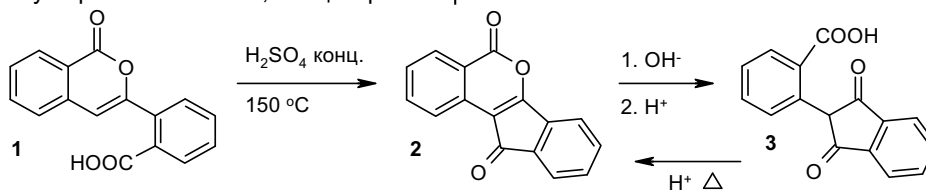
Ключові слова: внутрішньомолекулярне ацилювання, 5,11-дигідроіндено[1,2-с]ізохромен-5,11-діон, 5H-добензо[с,г]хромен-5-он.

Дослідження реакції сульфохлорування в ряду 3-арилізокумаринів [1] показали, що активним до електрофільної атаки є 7-ме положення ізокумарину. З іншого боку, базуючись на даних літератури щодо бромовання 3-фенілізокумарину [2], можна очікувати, що 4-те положення також буде взаємодіяти із електрофільними агентами, особливо у випадку внутрішньомолекулярної реакції. Така трансформація була досліджена нами на прикладі 3-(2-карбоксибензил)ізокумарину та 3-(2-карбоксибензил)ізокумарину.

Обробка 3-(2-карбоксибензил)ізокумарину **1** концентрованою сульфатною кислотою впродовж 2 год при 150°C дозволяє отримати 5,11-дигідроіндено[1,2-с]ізохромен-5,11-діон **2**. Дане перетворення, але із меншим виходом, також можна здійснити при дії на ізокумарин **1** хлоросульфонові кислоти, концентрова-

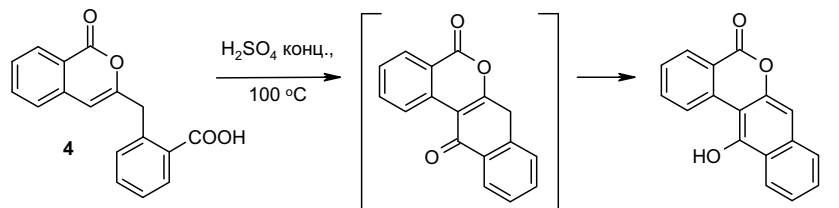
ної нітратної кислоти та хлорокису фосфору. Подальше хлоросульфування чи нітрування конденсованої структури **2** у відповідних умовах не спостерігалось.

Отриманий інданоноізокумарин **2** має насичений помаранчевий колір, на відміну від вихідної кислоти **1** (безбарвної) та інших наведених нижче сполук (безбарвні або слабкобарвлені). Конденсована система **2** зберігає характерну для лактонів здатність до розкриття циклу при дії лугів із утворенням кислоти **3**, що може бути виділена із лужного розчину речовини **2** при його обережному підкисленні. Тривале перебування сполуки **3** в кислому середовищі (особливо при нагріванні) призводить до зворотної циклізації. Цікаво, що речовина **2** раніше була синтезована саме такою циклізацією отриманої на основі фталевого ангідриду речовини **3** [3].



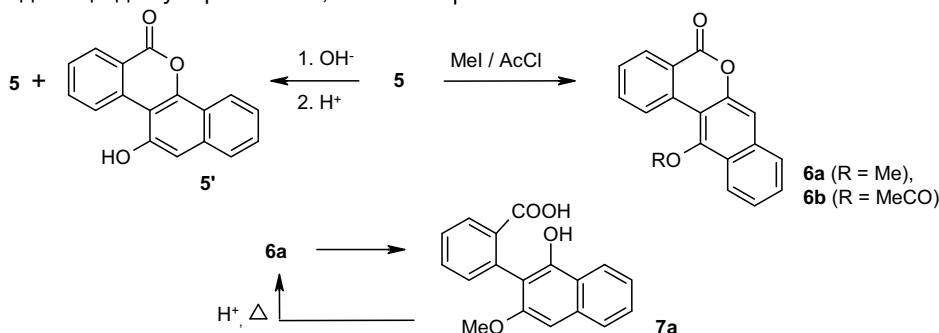
Завдяки електронодонорному впливу метиленової ланки, циклізація 3-(2-карбоксибензил)ізокумарину **4**, порівняно із речовиною **1**, відбувається швидше і за більш низької температури. Утворений 6-ланковий цикл ароматизується, внаслідок чого продукт циклі-

зації 12-гідрокси-5*H*-дibenзо[с,г]хромен-5-он **5** має, з одного боку, будову нафтолу, з іншого – його можна розглядати як дибензокумарин. Раніше ця сполука була знайдена серед продуктів димеризації гомофталевої кислоти [4].



Як і ізокумарин **2**, сполука **5** легко розчиняється у лужному розчині, але отримати її відкрити форму не вдається: завдяки наявності додаткової гідроксильної групи циклізація відбувається відразу при підкисленні розчину, що демонструє подібність поведінки речовини **5** при зміні рН середовища до кумаринів. Але, оскільки

ОН-групи не є еквівалентними, окрім вихідної сполуки **5**, виділяється також рівна кількість її ізомеру **5'** (за даними спектроскопії ^1H ЯМР). Тому, для одержання відкритої форми 5*H*-дibenзо[с,г]хромен-5-ону нами була проведена модифікація гідроксигрупи [5].



Загалом, ОН-група речовини **5** виявляє характерну для фенольного гідроксиду активність в реакціях як алкілювання, так і ацилювання, що дозволило нам отримати О-метильну **6a** та О-ацетильну похідну **6b**. Як і очікувалось, підкислення лужного розчину метокси-похідної **6a** дозволяє отримати нафтол **7a**, а його зворотня циклізація відбувається при нагріванні у кислому середовищі.

Таким чином, нами показано, що, завдяки активності до електрофільної атаки 4-го положення ізокумаринової системи та наявності близько розташованої карбоксильної групи, 3-(2-карбоксибензил)ізокумарин та 3-(2-карбоксибензил)ізокумарин під дією сильних мінеральних кислот циклізуються з утворенням, відповідно, 5,11-дигідроіндено[1,2-с]ізохромен-5,11-діону та 12-гідрокси-5*H*-дibenзо[с,г]хромен-5-ону; а отриманим конденсованим структурам притаманна характерна для α -хромонів здатність до розмикання лактонового циклу в лужному середовищі та до зворотної циклізації при обробці кислотами.

Експериментальна частина. Спектри ^1H ЯМР виміряні на приладі Varian Mercury 400. Контроль за проходженням реакції та чистотою одержаних продуктів здійснювався методом тонкошарової хроматографії (ТШХ) на платівках Silufol UV-254, елюент хлороформ-метанол 19:1. Дані елементного аналізу відповідають розрахованим.

Вихідні ізокумарини **1**, **4** синтезовані за методиками, відповідно, [6] та [7].

5,11-Дигідроіндено[1,2-с]ізохромен-5,11-діон 2. Нагрівають 2,66 г (0,01 моль) 3-(2-карбоксибензил)ізокумарину **1** у 4 мл концентрованої сульфатної кислоти при 150°C впродовж 2 год, реакційну суміш після охолодження виливають у 100 мл холодної води. Осад відфільтровують та кристалізують із ДМФА. Вихід 70%, $T_{\text{топл}} = 273^\circ\text{C}$. Спектр ^1H ЯМР, δ , м.ч., J, Гц: 7.46-7.51 (2H, м), 7.54-7.59 (5H, м), 7.86 (1H, т, J=8.0, H-2), 8.19 (1H, д, J=8.0, H-4), 8.21 (1H, д, J=8.0, H-1).

2-(1,3-Діоксо-2,3-дигідро-1*H*-2-інденіл)бензойна

кислота 3. Перемішують 12 год при кімнатній температурі розчин 1,24 г сполуки **2** у 15 мл 5% розчину NaOH. До одержаного розчину додають 3% розчин сульфатної кислоти до слабкокислої реакції, відфільтровують отриманий осад та кристалізують із водного ацетону. Вихід 43%, $T_{\text{топл}} = 211^\circ\text{C}$. Спектр ^1H ЯМР, δ , м.ч., J, Гц: 5.05 (0.2H, уш. с, H-2'), 7.46-7.53 (2H, м, H-3,5), 7.64 (1H, т, J=7.6, H-4), 7.92-7.94 (4H, м, H-4'-7'), 8.04 (1H, д, H-6).

12-Гідрокси-5*H*-дibenзо[с,г]хромен-5-он 5. Нагрівають 2,80 г (0,01 моль) 3-(2-карбоксибензил)ізокумарину **4** та 1 мл концентрованої сульфатної кислоти при 100°C впродовж 0,5 год, реакційну суміш після охолодження виливають у 100 мл 2,5% розчину NaHCO_3 . Осад відфільтровують та кристалізують із ДМФА. Вихід 57%, $T_{\text{топл}} = 257^\circ\text{C}$. Спектр ^1H ЯМР, δ , м.ч., J, Гц: 7.32 (1H, с, H-7), 7.44 (1H, т, J=7.6, H-10), 7.48-7.58 (2H, м, H-3,9), 7.81 (1H, д, J=7.6, H-8), 7.86 (1H, т, J=7.6, H-2), 8.29 (1H, д, J=7.6, H-11), 8.40 (1H, д, J=7.6, H-4), 9.39 (1H, д, J=7.6, H-1), 10.77 (1H, уш. с, ОН-12).

12-Метокси-5*H*-дibenзо[с,г]хромен-5-он 6a. Кип'ятять при перемішуванні суспензію 1,31 г (0,005 моль) нафтолу **5**, 1 мл (0,01 моль) диметилсульфату та 2,76 г (0,02 моль) свіжепрожареного поташу у 20 мл сухого ацетону протягом 2,5-3 год (контроль – ТШХ). Після охолодження реакційну суміш виливають у 100 мл холодної води, осад відфільтровують, кристалізують із ДМФА. Вихід 76%, $T_{\text{топл}} = 180^\circ\text{C}$. Спектр ^1H ЯМР, δ , м.ч., J, Гц: 3.98 (3H, с, CH_3O), 7.50-7.60 (2H, м, H-3,10), 7.63-7.68 (2H, м, H-7,8), 7.90-7.96 (2H, м, H-2,9), 8.19 (1H, д, J=8.0, H-11), 8.35 (1H, д, J=8.0, H-4), 9.07 (1H, д, J=8.0, H-1).

5-Оксо-5*H*-дibenзо[с,г]хромен-12-ілацетат 6b. Суміш 1,31 г (0,005 моль) нафтолу **5**, 0,71 мл ацетилхлориду (0,01 моль) та 2,8 мл триетиламіну (0,01 моль) перемішують при 50°C впродовж 0,5 год та залишають на ніч за кімнатної температури. Реакційну суміш виливають у 100 мл холодної води, осад відфільтровують,

кристалізують із ДМФА. Вихід 69%, $T_{\text{топл}} = 227^{\circ}\text{C}$. Спектр ^1H ЯМР, δ , м.ч., J , Гц: 2.71 (3H, с, CH_3CO), 7.57 (1H, т, $J=7.6$, H-10), 7.63 (1H, т, $J=7.6$, H-9), 7.73 (1H, т, $J=7.6$, H-3), 7.86 (1H, с, H-7), 7.93 (1H, д, $J=7.6$, H-8), 7.97-8.01 (2H, м, H-2,11), 8.38 (1H, д, $J=7.6$, H-4), 8.69 (1H, д, $J=7.6$, H-1).

2-(3-Гідрокси-1-метокси-2-нафтіл)бензойна кислота 7a. Перемішують при 60°C впродовж 0,5 год 0,69 г (2,5 ммоль) речовини **6a** у 8 мл 2% розчину гідрооксиду натрію в присутності 0,5 мл етанолу. Після охолодження реакційну суміш обережно підкисляють 5% розчином оцтової кислоти, осад відфільтровують та перекристалізовують із ацетону. Вихід 54%, $T_{\text{топл}} = 163^{\circ}\text{C}$. Спектр ^1H ЯМР, δ , м.ч., J , Гц: 6.92 (1H, с, H-4'), 7.22 (1H, т, $J=7.6$, H-7'), 7.33-7.38 (2H, м, H-3,5'), 7.42 (1H, т, $J=7.6$, H-6'), 7.54-7.59 (2H, м, H-4,5'), 7.92-7.97 (2H, м, H-6,8'), 9.55 (1H, уш. с, OH-3').

О. Шаблыкіна, канд. хим. наук, В. Ищенко, канд. хим. наук, КНУ имени Тараса Шевченко, Киев
С. Чумаченко, инженер, Институт биорганической химии и нефтехимии НАН Украины, Киев
В. Хиля, д-р хим. наук, чл.-корр. НАН Украины, КНУ имени Тараса Шевченко, Киев

ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНАЯ ЦИКЛИЗАЦИЯ 3-(2-КАРБОКСИФЕНИЛ)- И 3-(2-КАРБОКСИБЕНЗИЛ)ИЗОКУМАРИНА

Исследована внутримолекулярная циклизация 3-(2-карбоксифенил)- и 3-(2-карбоксибензил)изокумарина под действием сильных минеральных кислот; исследовано поведение полученных конденсированных систем в щелочной среде. Благодаря активности к атакам электрофилами 4-го положения изокумариновой системы и наличию близко расположенной карбоксильной группы, 3-(2-карбоксифенил)изокумарин и 3-(2-карбоксибензил)изокумарин под действием сильных минеральных кислот циклизуются с образованием, соответственно, 5,11-дигидроиндено[1,2-с]изохромен-5,11-диона и 12-гидрокси-5H-дibenzo[с, g]хромен-5-она; а полученным конденсированным структурам присуща характерная для α -хромонов склонность к размыканию лактонного цикла в щелочной среде и к обратной циклизации при обработке кислотами.

Ключевые слова: внутримолекулярное ацилирование, 5,11-дигидроиндено[1,2-с]изохромен-5,11-дион, 5H-дibenzo[с, g]хромен-5-он.

O. Shablykina, PhD, V. Ishchenko, PhD, Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv
S. Chumachenko, engineer, Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv
V. Khilya, Professor, Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

INTRAMOLECULAR CYCLIZATION OF 3-(2-CARBOXYPHENYL)- AND 3-(2-CARBOXYBENZYL) ISOCOUMARINE

Intramolecular cyclization of 3-(2-carboxyphenyl)- and 3-(2-carboxybenzyl)isocoumarin under the action of strong mineral acids was investigated. The behavior of resulting condensed systems in alkaline medium was studied.

Key words: intramolecular acylation, 5,11-dihydro-indeno[1,2-c]isochromen-5,11-dione, 5H-dibenzo[с, g]chromen-5-one.

УДК 547.759.4

Т. Єгорова, канд. хім. наук, З. Войтенко, д-р хім. наук, КНУ імені Тараса Шевченка, Київ
А. Ільченко, д-р хім. наук, Інститут органічної хімії НАН України, Київ

ЕЛЕКТРОННА СТРУКТУРА ТА СПЕКТРИ ПОГЛИНАННЯ ЦІАНІНОВИХ БАРВНИКІВ РЯДА ТЕТРАЗОЛОІЗОІНДОЛУ

Розраховано електронну структуру та спектри поглинання ціанінового барвника ряду тетразоолоізоіндолу. Показано, що такі барвники за своєю електронною структурою відносяться до карбоціанінів, хоча формально є монометинціанінами. Визначено електронодonorність тетразоолоізоіндольного залишку за шкалою Ільченка.

Ключові слова: ціанінові барвники, тетразоолоізоіндол, шкала Ільченка.

Нами проведений квантовохімічний розрахунок електронної структури та спектральних даних молекули барвника **1**, де $R=H$ (рис. 1) методом Паризера – Парра – Поппа (метод ППП), який вважається найбільш придатним для вивчення електронної структури та спектрів поглинання ціанінових барвників.

Як параметри для розрахунків методом ППП взяті потенціали іонізації атомів Карбону та Нітрогену, що використовувались у роботі [1]: $I_C=11,16$ еВ, $I_{N+}=18,50$ еВ, $I_N=14,12$ еВ та одноцентрові інтеграли взаємодії p -електронів: $\gamma_{CC}=-6,20$ еВ, $\gamma_{NN}=-7,20$ еВ, а для

розрахунку двоцентрових інтегралів взаємодії p -електронів використовувалась формула Нішімото-Матага [2]. Вважалося, що вплив метильної групи на параметри та результати розрахунків не є суттєвим. Довжини зв'язків та валентні кути в молекулі брались стандартні, тільки валентний кут біля мезо-атому Карбону збільшений до 130° , як знайдено у роботі [3]. Як і у роботі [1], при розрахунку максимумів поглинання барвника враховувалась конфігураційна взаємодія чотирьох однозбуджених конфігурацій (KB 2x2). Для **1** знайдено максимум поглинання довгохвильової смуги поглинання 557.0 нм, що збігається

ся зі знайденим експериментально [4, 5], та сила осцилятора $f = 0,531$. Сила осцилятора характеризує інтенсивність поглинання смуги, і її можна співставити з екстинцією поглинання ϵ цього барвника ($\lg \epsilon = 4,86$ [4]). У

таблиці 1 наведені π -заряди на атомах (q_r) та порядки π -зв'язків (p_{rs}) у основному (S_0) та у першому збудженому стані (S_1).

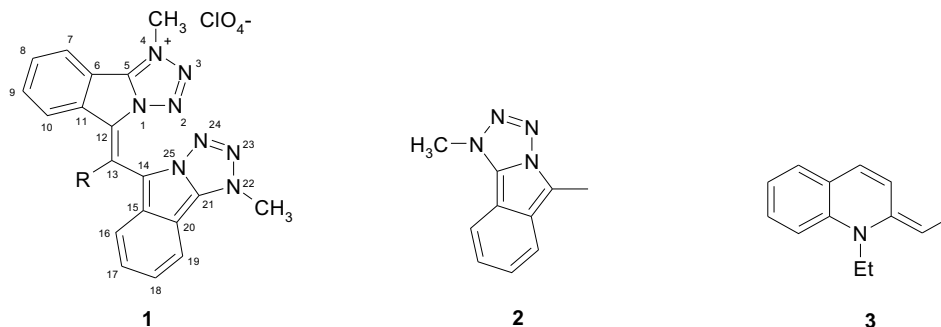


Рис. 1. Нумерація атомів у молекулі ціанінового барвника ряду тетразолоізоіндолу 1, тетразолоізоіндольний 2 та 2-хіноліновий 3 гетероциклічні залишки

Таблиця 1

π -Заряди на атомах (q_r) та порядки π -зв'язків (p_{rs}) у основному (S_0) та у першому збудженому стані (S_1) барвника 1, де R=H.

Атоми	q_r		Зв'язки	p_{rs}	
	S_0	S_1		S_0	S_1
1	0,669	0,611	1, 2	0,499	0,457
2	-0,308	-0,305	1, 5	0,551	0,491
3	-0,21	-0,210	1, 12	0,420	0,437
4	0,631	0,627	2, 3	0,656	0,671
5	-0,053	-0,078	3, 4	0,598	0,589
6	-0,101	-0,106	4, 5	0,562	0,552
7	0,006	0,024	5, 6	0,439	0,451
8	0,004	0,040	6, 7	0,581	0,586
9	0,040	0,015	6, 11	0,561	0,525
10	-0,008	0,060	7, 8	0,709	0,681
11	-0,023	-0,068	8, 9	0,619	0,622
12	-0,196	-0,025	9, 10	0,705	0,687
13	0,117	-0,169	10, 11	0,586	0,573
			11, 12	0,447	0,479
			12, 13	0,621	0,552

У основному стані барвника на атомі Карбону в мезо-положенні знаходиться значний позитивний заряд (0.116–0.118 e), що корелює з результатами роботи [3], а при збудженні густина електронів збільшується, і заряд стає негативним (-0.165÷-0.169 e).

Молекула барвника 1, R=H відноситься до групи симетрії C_{2v} . Його вищі заповнені молекулярні орбіталі (ВЗМО) відносяться до представлення A_2 цієї групи, тобто є асиметричними по відношенню до площини симетрії $\sigma_v(xz)$, а нижчі вакантні молекулярні орбіталі (НВМО) відносяться до представлення B_1 , тобто є симетричними по відношенню до площини симетрії $\sigma_v(xz)$. Відповідно, електронний перехід між ними $A_2 \times B_1 = B_2$ буде дозволеним і поляризованим вздовж довгої осі хромофору (осі y), тобто переходу M буде направленим вздовж осі y та відповідати інтенсивній смузі поглинання, що збігається з розрахунками та експериментом.

Аналогічна симетрія ВЗМО та НВМО спостерігається у класі барвників А за класифікацією, запропонованою у роботі [6], яка розділяє симетричні сполуки на два класи: А та В, в залежності від того, до якого типу, $^1A_1-^1B_{1a}$ чи $^1A_1-^1B_{1b}$, належить основна смуга поглинання. До класу А, зокрема, відносяться класичні триметинні ціанінові барвники (карбоціаніни) [6], наприклад, похідні 2-хіноліну. Тому можна зробити висновок, що барвники 1, що розглядаються у представленій роботі, за своєю електронною структурою відносяться до того самого класу, що і звичайні карбоціаніни, хоча формально є монометинціанінами.

Така ідентичність дозволяє вважати, що вплив замісників у мезо-положенні карбоціанінів та у мезо-положенні барвника 1 буде однаковим, наприклад, електронноакцепторні замісники в цих положеннях будуть здійснювати батохромний вплив у відповідності до правила Ферстера-Дьюара-Нотта, що і було підтверджено результатами роботи [7].

У пошуках подальших аналогій ми визначили електронодonorність D (здатність гетероциклічних ядер віддавати π -електрони до загальної π -електронної системи барвника) за шкалою Ільченка, використовуючи метод, описаний у роботі [8]. Цей метод дозволяє кількісно оцінити D за допомогою емпіричного рівняння, що встановлює залежність між абсолютним значенням різниці електронодonorностей $|\Delta D|$ та девіацією $\Delta \lambda$ (різницею між максимумом поглинання несиметричного барвника та середньоарифметичною величиною максимумів поглинання двох відповідних симетричних барвників): $\Delta \lambda = 36|\Delta D|^2 - 6|\Delta D|^3$ (1) [8]. Результати наведені у табл. 2.

Виявилось, що для 2 електронодonorність $D=1,68$ та близька до значення $D=1,78$ [8] для 2-хінолінового залишку 3. Таким чином, заміщення атомів Карбону в гетероциклічному залишку на більш електронегативні атоми Нітрогену закономірно зменшує електронодonorність гетероциклічних залишків у барвниках, а від тетразолоізоіндольного залишку 2 можна очікувати певної хімічної схожості з 2-хіноліновим залишком 3.

Таблиця 2

Розрахунок D тетразолаізоіндольного залишку 2 за шкалою Ільченка,

де $\lambda_{\max}$ – експериментальне значення максимумів поглинання несиметричних барвників, що містять 2 [4],
 $(\lambda_{\max 1} + \lambda_{\max 2})/2$ – середньоарифметична величина експериментальних значень максимумів поглинання відповідних симетричних барвників [4], $\Delta\lambda$ – девіація, $|\Delta D|$ – абсолютне значення різниці електронодонорностей, розраховане за емпіричним рівнянням (1) з роботи [8], D_i – електронодонорність відповідних гетероциклічних залишків за шкалою Ільченка [8],
 D_{tetr} – розрахована електронодонорність 2.

Несиметричні барвники	$\lambda_{\max}$, нм	$(\lambda_{\max 1} + \lambda_{\max 2})/2$, нм	$\Delta\lambda$, нм	$ \Delta D $	D_i	D_{tetr}	$D_{\text{tetr}} \text{ середнє}$
	539	552,5	13,5	0,647	1,0	1,647	1,68
	516	521	5	0,38	1,45	1,83	
	555	558	3	0,275	1,50	1,775	
	580	581	1	0,162	1,78	1,618	
	539	548,5	9,5	0,537	2,20	1,663	
	521	583,5	62,5	1,525	0	1,525	

Список використаних джерел

- Ільченко А. Я. Применение метода Паризера-Парра-Попла с новыми параметрами для изучения спектров поглощения органических красителей. 1. Симметричные полиметиновые красители / А. Я. Ильченко // Журн. орг. фарм. химії. – 2004 – № 2. – С. 45–48.
- Mataga N. Electronic Structure and Spectra of Nitrogen Heterocycles / N. Mataga, K. Nishimoto // Z. Physik. Chem. – 1957. – V. 12. – P. 140–157.
- The structure of cyanine dyes of tetrazoloisoindole row. 1. Bis-(1-Methyltetrazolo[5,1-a]isoindole-5)monomethincyanine perchlorate / Z. V. Voitenko, T. V. Yegorova, V. A. Kovtunen et al. // J. Mol. Structure. – 2004. – V. 707. – P. 193–198.
- Бабичев Ф. С. Цианиновые красители ряда тетразола[5,1-а]изоиндола / Ф. С. Бабичев, Н. Н. Романов // Укр. хим. журнал. – 1975 – Т. 41. – С. 719–723.

- Polymethine dyes containing condensed isoindole nuclei / G. G. Dyadyusha, M. L. Dekhtyar, Yu. L. Briks, N. N. Romanov // Dyes Pigment. – 1991. – V. 17. – P. 29–39.

- Дядюша Г. Г. Электронные спектры и строение симметричных органических соединений / Г. Г. Дядюша // Укр. хим. журнал. – 1964. – Т. 30. – С. 929–934.

- New cyanine dyes derived from tetrazolo[5,1-a]isoindoles / Z. V. Voitenko, T. V. Yegorova, A. I. Kysil' et al. // Tetrahedron. – 2004. – V. 60. – P. 195–201.

- Ільченко А. Я. Количественная зависимость между девиацией несимметричных цианиновых красителей и электронодонорностью гетероцикліческих оснований / А. Я. Ильченко // Укр. хим. журнал. – 1976 – Т. 42. – С. 162–166.

Надійшла до редколегії 01.07.13

Т. Егорова, канд. хим. наук, З. Войтенко, д-р хим. наук,
 КНУ имени Тараса Шевченко, Киев
 А. Ильченко, д-р хим. наук,
 Институт органической химии НАН Украины, Киев

ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА И СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ ЦИАНИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ РЯДА ТЕТРАЗОЛОИЗОИНДОЛА

Проведен квантовохимический расчет электронной структуры и спектральных данных цианинового красителя, являющегося производным тетразолаізоіндола, методом Паризера-Парра-Попла. Показано, что красители подобного типа по своей электронной структуре относятся к тому же классу, что и обычные карбоцианины, хотя формально являются монометилцианинами. Определена электронодонорность D (способность гетероцикліческих ядер отдавать π -электроны в общую π -электронную систему красителя) по шкале Ільченко. Установлено, что электронодонорность тетразолаізоіндольного остатка близка к значению для 2-хинолинового остатка.

Ключевые слова: цианиновые красители, тетразолаізоіндол, шкала Ільченко

T. Yegorova, PhD, Z. Voitenko, Professor,
 Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv
 A. Ilchenko, Professor,
 Institute of Organic Chemistry National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv

ELECTRONIC STRUCTURE AND ABSORPTION SPECTRA OF CYANINE DYES DERIVED FROM TETRAZOLOISOINDOLES

The electronic structure and absorption spectra of the cyanine dye tetrazoloisoindole have been investigated. Those dyes have shown to be carbocyanines by their electronic structure however formally are monomethylcyanines. Electron donation properties of the tetrazoloisoindole residue were defined on Ilchenko's scale.

Key words: cyanine dyes, tetrazoloisoindole, Ilchenko's scale.