

УДК 54(051)

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

Для викладачів, наукових співробітників, аспірантів і студентів.

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

Для преподавателей, научных сотрудников, аспирантов и студентов.

Data on the peculiarities of synthesis, structure, properties and application of new inorganic and organic substances, nature of sorption interactions 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. Л. Толстого, 12, хімічний факультет ☎ (38044) 239 33 11
Затверджено	Вченою радою хімічного факультету 25.09.14 (протокол № 1)
Атестовано	Атестаційною колегією Міністерства освіти і науки. Наказ № 153 від 14.02.2014
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

ЗМІСТ

Левчик В., Зуй М. Методи вилучення, концентрування та визначення бензофенону та його похідних.....	5
Паустовська А., Сушко В., Бойко Г., Зінко Л., Запорожець О. Методи молекулярної спектроскопії для визначення оксалатів і тартратів	13
Цирульнева Ю., Запорожець О. Сучасні методи визначення діуретиків у фармацевтичних та біологічних об'єктах	17
Войтенко Т., Неділько С., Головченко О., Зеленько М. Вплив заміщення Pb/Bi на властивості сполук типу Pb ₁₂ 12	26
Гаголкіна З., Лобко Е., Козак Н., Гомза Ю., Клепко В., Кокозей В., Петрусенко С., Стецюк О. Вплив введення in situ гетерополіядерних комплексів Cu ₃ Mn на структуру та властивості сітчастих поліуретанів.....	29
Маханькова В. Синтез та дослідження біядерного півалатного комплексу Мангану(II) з 1,10-фенантроліном.....	32
Будняк Т., Яновська Е., Іщенко М., Тьортих В. Адсорбція йонів важких металів хітозаном, зшитим глутаровим альдегідом	35
Кисельов Д., Овчинніков В., Амірханов В., Ставицька С., Циба М., Піддубна О., Пузій О. Модифікування активованого вугілля карбациламідфосфатом для сорбції йонів Cu(II) та La(III).....	38
Горда Р., Трохимчук А., Легенчук О. Кольорометричне визначення Pd(II), Rh(III) та Ru(IV) на поверхні силікагелю, модифікованого тіосечовинними групами	41
Лісняк В. Електронно-зондовий рентгеноспектральний мікроаналіз та його застосування для аналітичного визначення фосфору	44
Бучик С., Іщенко А., Тананайко О. Спектрофотометричні та люмінесцентні властивості поліметинових барвників на поверхні гібридних плівок	46
Захарків І., Зуй М. Капілярна рідинна мікроекстракція для концентрування фталатів	50
Трохименко А., Запорожець О. Йодометричне твердофазно-спектрофотометричне визначення тіосульфату окисненням його йодом до тетратіонату	52
Трохименко О., Бойченко Д., Сухан В. Вплив аніонів мінеральних кислот на швидкість перебігу ферум(III)-нітридо-тіоціанатної реакції.....	55
Кулинич О., Антонюк Ю., Старова В., Янчук М., Запорожець О. Флуоресцентні властивості фосфоровмісних дендримерів з термінальними β-дикетонатними групами	58
Коноплицька О., Зайцева Г., Кобилінська Н., Кроніковський О., Зайцев В. Фізико-хімічні і протолітичні властивості кремнезему, модифікованого пропілтіоетиламіном	61
Ніфантьєв К., Беда О., Іщенко О., Місчанчук О. Метанування CO ₂ на Co-Ni/Al ₂ O ₃ каталізаторах при атмосферному тиску.....	64
Усенко Н., Котова Н., Іванов М., Головата Н. Термохімія сплавоутворення феруму з празеодимом та неодимом	67
Вареников А., Сердюк І., Рошаль О. Спектральні та основні властивості флавонів в основному і збудженому станах	70
Санін Е., Новіков А., Рошаль О. Дослідження дихромофорних систем: взаємозв'язок між спектральною поведінкою та переносом заряду в перхлоратах 2-(3-кумарол)-бензопірилію	74
Шабликін О., Шиманська Н., Іщенко В., Хиля В. Реакція Маніха в ряду 3-(гідроксифеніл)ізокумаринів	77
Бабич К., Крупка О., Смокал В., Колендо О. Синтез бензиліден та азовмісних полімерів для фотофізичного застосування	80

СОДЕРЖАНИЕ

Левчик В., Зуй М. Методы извлечения, концентрирования и определения бензофенона и его производных.....	5
Паустовская А., Сушко В., Бойко Г., Зинько Л., Запорожец О. Методы молекулярной спектроскопии для определения оксалатов и тартратов	13
Цырульнева Ю., Запорожец О. Современные методы определения диуретиков в фармацевтических и биологических объектах	17
Войтенко Т., Недилько С., Головченко О., Зеленько М. Влияние замещения Pb/Bi на свойства соединений типа Pb ₁₂ I ₂	26
Гаголкина З., Лобко Е., Козак Н., Гомза Ю., Клепо В., Козей В., Петрусенко С., Стецюк О. Влияние введения in situ гетерополиядерных комплексов Cu ₃ Mn на структуру и свойства сетчатых полиуретанов	29
Маханькова В. Синтез и исследования биядерного пивалатного комплекса марганца(II) с 1,10-фенантролином	32
Будняк Т., Яновская Э., Ищенко Н., Тертых В. Адсорбция ионов тяжелых металлов хитозаном, сшитым глутаровым альдегидом	35
Киселев Д., Овчинников В., Амиханов В., Ставицкая С., Циба М., Поддубная О., Пузий А. Модифицирование активированного угля карбациламинофосфатом для сорбции ионов Cu(II) и La(III).....	38
Горда Р., Трофимчук А., Легенчук О. Цветометрическое определение Pd(II), Rh(III), Ru(IV) на поверхности силикагеля, модифицированного тиомочевинными группами	41
Лесняк В. Электронно-зондовый рентгеноспектральный микроанализ и его применение для аналитического определения фосфора	44
Бучик С., Ищенко А., Тананайко О. Спектрофотометрические и люминесцентные свойства катионных полиметиновых красителей на поверхности гибридных пленок	46
Захаркив И., Зуй М. Капиллярная жидкостная микроэкстракция для концентрирования фталатов	50
Трохименко А., Запорожец О. Иодометрическое твердофазно-спектрофотометрическое определение тиосульфата окислением его иодом до тетратионата.....	52
Трохименко О., Бойченко Д., Сухан В. Влияние анионов минеральных кислот на скорость протекания железо(III)-нитрито-тиоцианатной реакции.....	55
Кулинич О., Антонюк Ю., Старова В., Янчук М., Запорожец О. Флуоресцентные свойства фосфорсодержащих дендримеров с терминальными β-дикетонатными группами	58
Коноплицкая Е., Зайцева Г., Кобылинская Н., Крониковский О., Зайцев В. Физико-химические и протолитические свойства кремнезема, модифицированного пропилтиоэтиламинол	61
Нифантьев К., Беда А., Ищенко Е., Мисчанчук А. Метанирование CO ₂ на Co-Ni/Al ₂ O ₃ катализаторах при атмосферном давлении.....	64
Усенко Н., Котова Н., Иванов М., Головатая Н. Термохимия сплавообразования железа с празеодимом и неодимом.....	67
Вареников А., Сердюк И., Рошаль А. Спектральные и основные свойства флавонов в основном и возбужденном состояниях.....	70
Санин Э., Новиков А., Рошаль А. Исследование дихромофорных систем: взаимосвязь между спектральным поведением и переносом заряда в перхлоратах 2-(3-кумароил)-бензопирилия.....	74
Шаблыкина О., Шиманская Н., Ищенко В., Хиля В. Реакция Манниха в ряду 3-(гидроксифенил)изокумаринов	77
Бабич К., Крупка О., Смокал В., Колендо А. Синтез бензилиден и азосодержащих полимеров для фотофизических применений	80

CONTENTS

Levchyk V., Zui M. Methods of separation, preconcentration and determination of benzophenone and its derivatives	5
Paustovska A., Sushko V., Boiko G., Zinko L., Zaporozhets O. The methods of molecular spectroscopy for oxalate and tartrate determination	13
Tsyrlneva I., Zaporozhets O. Modern methods for determination of diuretics in pharmaceuticals and biological objects	17
Voitenko T., Nedilko S., Golovchenko O., Zelenko M. Influence of Pb/Bi substitutions on the properties of Pb1212 compounds	26
Gagolkina Z., Lobko Eu., Kozak N., Gomza J., Klepko V., Kokozay V., Petrusenko S., Stetsyuk O. Influence of in situ introduction of the heteropolynuclear complexes Cu ₃ Mn on the structure and properties of cross-linked polyurethanes	29
Makhankova V. Synthesis and investigation of dinuclear pivalate manganese(II) complex with 1,10-phenanthroline	32
Budnyak T., Yanovska E., Ischenko M., Tertykh V. Adsorption of heavy metals by chitosan crosslinked with glutaraldehyde	35
Kyselov D., Ovchinnikov V., Amirkhanov V., Stavytskaya S., Tsyba M., Poddubnaya O., Puziy A. Modification of carbon with carbacylamidophosphates for adsorption of Cu(II) and La(III) metal ions	38
Gorda R., Trokhymchuk A., Legenchuk O. Colorimetric determination of Pd(II), Rh(III), Ru(IV) on the surface of silica gel chemically modified with thiourea groups	41
Lisnyak V. Electron probe microanalysis and its application for analytical determination of phosphorus	44
Buchyk S., Ischenko A., Tananaiko O. Spectrophotometric and luminescent properties of cationic polymethine dyes on the surface of hybrid films	46
Zakharkiv I., Zui M. Hollow fiber liquid-phase microextraction for preconcentration of phthalates	50
Trohimenko A., Zaporozhets O. Iodimetry solid-spectrophotometric determination of thiosulphate by means of its oxidation to tetrathionate by iodine	52
Trohimenko O., Boichenko D., Sukhan V. Influence of anion of a mineral acid on the rate of iron(III)-nitrite-thiocyanate reaction	55
Kulinich O., Antoniuk Iu., Starova V., Ianchuk M., Zaporozhets O. Fluorescent properties of β -diketone phosphorus-containing dendrimers	58
Konoplińska O., Zaitseva G., Kobylinska N., Kronikovskiy O., Zaitsev V. Physico-chemical and protolitical properties of silica modified with propylthioethylamine	61
Nifantiev K., Byeda O., Ischenko E., Mischanchuk A. The methanation of CO ₂ over Co-Ni/Al ₂ O ₃ catalysts at atmospheric pressure	64
Usenko N., Kotova N., Ivanov M., Golovata N. Thermochemistry of formation of Fe-Pr and Fe-Nd alloys	67
Varenikov A., Serdiuk I., Roshal A. Spectral and basic properties of flavones in the ground and excited states	70
Sanin E., Novikov A., Roshal A. Investigations of bis-chromophore systems: relationship between spectral behaviour and charge transfer in 2-(3-coumaroyl)-benzopyrylium perchlorates	74
Shablykina O., Shymanska N., Ishchenko V., Khilya V. Mannich reaction of 3-(hydroxyphenyl)isocoumarins	77
Babich K., Krupka O., Smokal V., Kolendo A. Synthesis of benzylidene and azocontaining polymers for photophysical application	80

МЕТОДИ ВИЛУЧЕННЯ, КОНЦЕНТРУВАННЯ ТА ВИЗНАЧЕННЯ БЕНЗОФЕНОНУ ТА ЙОГО ПОХІДНИХ

Бензофенон (БФ) та його похідні використовують як фотостабілізатори завдяки їхній здатності захищати різні речовини та матеріали від шкідливої дії УФ-випромінювання. Ці речовини входять до складу сонцезахисних косметичних засобів, також їх додають в деякі барвенки, емалі, пігменти, полімерні матеріали для захисту від УФ-світла. В результаті застосування ліків, косметичних засобів, барвенків, полімерів та інших виробів дифенілкетони можуть потрапляти в довкілля і в організм людини. Відомо, що ці речовини здатні накопичуватися в організмі людини, викликаючи руйнування ендокринної системи, приводячи до алергічних наслідків: подразнення шкіри, болі у горлі тощо. У роботі критично розглянуті основні фізико-хімічні властивості, токсичність, сучасні методи вилучення, концентрування та визначення бензофенону та його похідних в об'єктах довкілля, косметичних засобах, біозразках, промислових матеріалах.

Ключові слова: бензофенони, УФ-фільтри, пробопідготовка, аналіз.

Вступ. Сонцезахисні косметичні засоби широко використовуються в світі для запобігання негативної дії сонячної радіації, особливо УФ-випромінювання (UV), що може викликати пошкодження очей, опіки шкіри, різні види раку шкіри, прискорює старіння і появу зморшок [1–5]. Використання сонцезахисних косметичних засобів, в складі яких містяться хімічні сполуки із загальною назвою УФ-фільтри, може попередити або мінімізувати негативну дію ультрафіолетового світла. Широкого розповсюдження в косметичній УФ-фільтри отримали завдяки здатності поглинати, відбивати або розсіювати УФ промені [6–10]. Однак документально підтверджено, що органічні УФ-фільтри можуть спричиняти деякі дерматологічні реакції [11], забруднювати довкілля, потрапляючи в стічні та природні води [12, 13]. Регулюючими органами в США, Європі і Японії [14–16] створені списки дозволених УФ-фільтрів з їх максимально допустимими концентраціями в комерційних продуктах (0,05–10,0%). Бензофенон та його похідні відносяться до органічних УФ-фільтрів, що здатні захищати різні речовини та матеріали від шкідливої дії УФ-випромінювання (максимум поглинання при довжинах хвиль від 288 до 290 нм і 325 нм) [17], тому їх використовують як фотостабілізатори [15, 16, 18]. Бензофенони (БФ) входять в склад багатьох сонцезахисних [19] та косметичних засобів для щоденного догляду – віддушок для мила, гелів для душу, парфумів, сонцезахисних кремів, шампунів, губних помад, лаків для нігтів. Також бензофенони використовуються в якості фотостабілізаторів для сільськогосподарських пливків і фарб, в матеріалах для пакування харчових продуктів [20–24]. Хімічна стійкість та приємний запах дають можливість використовувати дифенілкетони як фіксатори запаху. Деякі похідні бензофенону володіють протимікробною активністю і можуть використовуватися як консерванти [16]. Згідно з харчовою і лікарською асоціаціями ще в 1976 році бензофенони використовувалися в понад 1000 косметичних засобах. Їх максимальна концентрація в продукції становить: 2,4-бензофенон-1 – 1%, 2,2',4,4'-тетрагідроксибензофенон (бензофенон-2, БФ-2) – 5%, бензофенон-3 – 1% [25]. Вміст бензофенону-3 в кремах для загару допускається до 10 % в Європі і до 6 % в США. В косметичних засобах для щоденного догляду концентрація бензофенону-3 може знаходитися в межах від 0,05 до 0,5 %. Бензофенон як основна домішка входить в склад ліків проти епілепсії [26]. Та поряд з позитивним ефектом бензофенон та його похідні можуть проявляти і негативну дію. Бензофенон-3, наприклад, може викликати фотодерматит [27, 28].

В результаті повсякденного застосування парфумерних та косметичних засобів, ці речовини можуть потрапляти в довкілля та організм людини. В природних об'єктах та організмі людини бензофенони знаходяться в мікро- і нанокількостях, тому необхідним є їх попереднє виділення та концентрування. Визначення бензо-

фенонів в косметичних засобах також потребує попередньої підготовки проб для аналізу. Існує багато високоефективних методів пробопідготовки та визначення дифенілкетонів в різних складних матрицях. Хоча і немає офіційного аналітичного методу для аналізу УФ-фільтрів ні в косметичних засобах, ні в природних, ні в біологічних об'єктах [19]. А в Україні зовсім не контролюється вміст бензофенонів, хоча продукція, в якій містяться дані сполуки активно використовується.

В роботі представлений огляд літератури з методів пробопідготовки бензофенону та його похідних в різних матрицях та аналітичних методів аналізу цих речовин.

Основні фізико-хімічні властивості бензофенонів. Бензофенони (дифенілкетони, дифенілметанони) – це органічні сполуки, які відносяться до класу кетонів і аренів, хімічно стійкі, мають приємний запах, що нагадує запах герані і троянди. Хімічні властивості БФ та його похідних є подібними до властивостей кетонів та ароматичних вуглеводнів [29].

В таблиці представлені основні фізико-хімічні властивості деяких бензофенонів.

Біологічна активність та токсичність бензофенонів. Останні дослідження показують, що разом з позитивною дією дифенілкетони проявляють і негативний вплив на живі організми. При застосуванні косметичних засобів, що у своєму складі містять бензофенони та їх похідні, можливе потрапляння цих сполук через шкіру в організм людини [30, 31], де може відбуватися їх накопичення. Європейське агентство з безпеки харчових продуктів (European Food Safety Authority, EFSA) при вивченні обміну речовин у пацієнтів виявлено, що бензофенон та 4-гідроксибензофенон (БФ-4ОН) здатні надходити в харчові продукти через пакувальний папір [32, 33].

Дифенілкетони можуть переноситися в поверхневі води при купанні в результаті змивання зі шкіри сонцезахисних кремів, а також разом з викидами комунальних і промислових стічних вод [34].

Дослідження фармакокінетики БФ-3 показали, що при оральному застосуванні самцями щурів [35, 36] в кількостях 100 мг/кг маси тіла вже через 5 хв після потрапляння в організм БФ-3 і його метаболіти детектуються в крові. Максимальна концентрація в плазмі склала $25,6 \pm 4,6$ мкг/мл через $3,0 \pm 0,4$ год після застосування, а в печінці – $58,9 \pm 23,8$ мкг після 6 год. Виводяться речовини з організму в основному через сечу та фекалії.

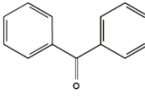
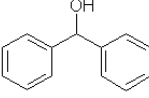
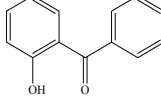
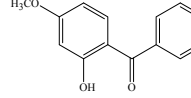
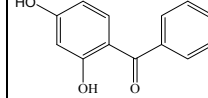
Дослідження естрогенної та антиандрогенної активності бензофенону та 16-ти його дериватів, які використовуються як УФ-стабілізатори, показало, що найвищу естрогенну та антиандрогенну активність проявляє 2,4,4'-тригідроксибензофенон, а найнижчу – бензофенон [37]. Встановлено, що наявність гідроксигрупи в четвертому положенні в бензольному кільці істотно збільшує гормональну активність дериватів бензофе-

нону, а присутність інших гідроксогруп її посилює. Досліджено, що при дерматологічному застосуванні БФ-3

в дозі 100мг/кг маси тіла на протязі чотирьох тижнів, він є нетоксичним для щурів [38].

Таблиця

Основні фізико-хімічні властивості бензофенонів

Властивості	Бензофенон (БФ)	Бензгідроль (БФ-ОН)	2-гідрокси-бензофенон (БФ-2ОН)	2-гідрокси-4-метоксибензо-фенон (бензофенон-3, БФ-3)	2,4-дигідрокси-бензофенон (бензофенон-1, БФ-1)
Хімічна формула	$C_{13}H_{10}O$	$C_{13}H_{10}O$	$C_{13}H_{10}O_2$	$C_{14}H_{12}O_3$	$C_{13}H_{10}O_3$
Структурна формула					
Молекулярна маса (г/моль)	166,22	188,22	198,22	228,24	214,22
Температура плавлення (°C)	48,1	68–69	37–39	62–65	144,5–147
Температура кипіння (°C)	305,4	297–298	171–173	224–227	194
$\log K_{ow}$	3,38	2,71	3,52	3,52	2,96
Розчинність у воді (г/100 мл H_2O)	0,1	0,05	0,05	0,0037	–
LD50, мг/кг (орально для щурів)	–	–	–	7,40	8,60
pK_a	–	13,54	8,07	7,56	7,53

Бензофенон та його похідні в організмі людини здатні метаболізувати. Бензофенон метаболізує до бензгідролу, 4-гідроксибензофенону. Бензофенон-3 метаболізує до 2,4-дигідроксибензофенону, 2,3,4-тригідроксибензофенону, 2,2'-дигідрокси-4-метоксибензофенону [39]. Метаболіти бензофенону-3 також використовують як УФ-фільтри [40].

Дослідження, проведене на тваринах, показало, що 4-гідроксибензофенон та 2-гідроксибензофенон проявляють значну естрогенну активність. Завдяки здатності бензофенону метаболізувати до цих сполук підтверджений його естрогенний потенціал [41].

Бензофенон-3 здатний викликати почервоніння шкіри і слизових оболонок, при вдиханні парів спостерігаються набряки і біль у горлі. Дослідження показали, що БФ-3 викликає алергічну реакцію організму навіть при невеликих кількостях. Було зареєстровано 12 випадків фотоконтактної алергії і 2 випадки контактної алергії на бензофенон-3 [6].

Пробопідготовка та визначення бензофенонів. В літературі описано різні методи пробопідготовки та визначення бензофенону та його похідних в різноманітних матрицях. Для виділення і концентрування бензофенонів використовують рідинну та твердофазну екстракцію та різні типи мікроекстракції (МЕ), а саме краплинну, дисперсійну, мембранну мікроекстракцію, МЕ на покритті магнітної мішалки, на капілярних волокнах [42–47].

З метою покращення чутливості аналізу, хроматографічного розділення і селективності детектування органічних сполук, отримання лінійного відгуку детектування, підвищення ступеня екстракційного вилучення процес пробопідготовки включає стадію дериватизації [48, 49]. З метою підвищення чутливості газохроматографічного визначення дифенілкетонів та для створення умов газохроматографічного визначення похідних бензофенонів, які газохроматографічно не визначаються [50], в стадію пробопідготовки включають дериватизацію цільових аналітів.

Рідинна-рідинна екстракція (PPE). Для аналізу косметичних засобів на вміст 11 органічних УФ-фільтрів, серед яких бензофенон-3 і бензофенон-4 вилучення та концентрування проводили рідинною екстракцією з подальшим визначенням рідинною хроматографією з ультрафіолетовим (ВЕРХ/УФ) детектуванням. Метод базується на ультразвуковій екстракції аналітів сумішшю

метанолу з 1% розчином оцтової кислоти у співвідношенні 70:30 або сумішшю диметилацетамід/пропан-2-ол у співвідношенні 1:1. В залежності від гідрофобності чи гідрофільності аналітів проводилось ВЕРХ визначення на різних колонках і при різних умовах. Градуювальні графіки отримані в діапазоні концентрацій 0,5 – 100 мкг/мл. УФ – детектування проводили при довжинах хвиль: 280, 300, 310, 360 нм в залежності від максимумів поглинання кожної сполуки [51].

Авторами роботи [52] запропоновано рідинну екстракцію етанолом органічних УФ-фільтрів, в тому числі БФ-3 та БФ-4 для аналізу цих сполук в сонцезахисній продукції. Розділення речовин відбувалось методом ВЕРХ/УФ на стаціонарній фазі C18 в ізократичному режимі, рухома фаза – етанол-вода-оцтова кислота (70:29,5:0,5), що містила 65,4 мМ гідроксипропіл – β - циклодекстрин. Для аналізу наважки проб розводили етанолом. Межа виявлення складає 2,1 мкг/л та 1,7 мкг/л; робочий діапазон – 25–250 мкг/л та 25–280 мкг/л для БФ-4 та БФ-3 відповідно. Так як і в пробопідготовці і в методі визначення не використовуються токсичні речовини, даний підхід можна віднести до методів "зеленої хімії".

В іншій роботі [53] рідинну екстракцію використали для підготовки проб шкіри свиней для аналізу вмісту бензофенону, ретинолу та ретинолацетату після дерматологічного використання препаратів, що містять ці сполуки. Екстракцію аналітів проводили з метанольних та ацетонових розчинів. Аналіз виконувався ВЕРХ методом на колонці "NovaPak" C18. Як мобільну фазу використовували суміш ацетонітрилу, води та оцтової кислоти. Застосовували УФ-детектор при 325 нм, тривалість аналізу – 25 хвилин. Межа виявлення становила 0,052 мкг/мл, 0,058 мкг/мл та 0,045 мкг/мл відповідно для бензофенону-3, ретинолу та ретинолацетату. Виявлення (recovery) для всіх сполук становить більше 90%.

Рідинну екстракцію використовували для вилучення та концентрування бензофенону та його похідних з проб сечі людини для визначення методом рідинної хроматографії з тандемним мас-спектрометричним детектуванням (ВЕРХ/МС) [54]. В біологічних рідинах визначали 2,4-дигідрокси-4-метоксибензофенон, 2-гідрокси-4-метоксибензофенон, 2,2'-дигідрокси-4-метоксибензофенон та 2,2',4,4'-тетрагідроксибензофенон. Діапазон визначуваних концентрацій для всіх похідних становив 0,05–100 нг/мл при лінійності 0,99 %.

Капілярна рідинна мікроекстракція (КРМЕ). В останні роки поширюється тенденція до мініатюризації і спрощення методів пробопідготовки, тому значного розвитку набуває такий новий напрямок концентрування і вилучення елементів, як мікроекстракція [55–61], яка має ряд переваг перед класичною рідинною екстракцією: простота, екологічна безпечність (малі об'єми органічних розчинників), легкість відділення від матриці, малі об'єми зразку для аналізу, можливість автоматизації у поєднанні з інструментальними методами.

Принцип капілярної РМЕ базується на виділенні аналіту з водної фази (донора) в органічну фазу (акцептор), яка знаходиться всередині полімерного мембранного капіляру. Перенесення цільових компонентів з однієї фази в другу відбувається за рахунок дифузії з розчину з більш високою концентрацією в розчин з меншою концентрацією аналіту.

Методику рідинної капілярної мікроекстракції в поєднанні з методом високоефективної рідинної хроматографії було успішно розроблено для визначення бензофенонів в косметичних продуктах [62]. Були досліджені основні параметри, що впливають на метод мікроекстракції, в тому числі природа та об'єм розчинника, об'єм зразка, швидкість потоку, рН та йонна сила розчину. Толуол був обраний в якості акцепторної фази. Відповідно до оптимізованих умов, коефіцієнти концентрування п'ятьох бензофенонів коливаються від 24 до 57. Межі визначення для всіх БФ знаходилися в діапазоні 1–100 мкг/л. Відносне стандартне відхилення (S_r) було менше 5,2%. Запропонований метод був успішно застосований для аналізу різноманітних косметичних засобів.

Методику капілярної рідинної мікроекстракції розроблено для вилучення та концентрування бензгідролу, 2-гідроксибензофенону, 2-гідрокси-4-метоксибензофенону, 2-гідрокси-4-метокси-4'-метилбензофенону в сечі людини з ГХ/МС. Межа виявлення і межа кількісного визначення досліджуваних сполук в пробі сечі становили 5–10 і 20–50 пг/мл, відповідно. Середня величина виявлення (recovery) БФ в пробі сечі складає 89,8–100,2% при відносному стандартному відхиленні 2,5–9,3%. Лінійний діапазон визначення дорівнює 0,24–5,91 нг/мл для БФ-ОН і 0,43–5,17 нг/мл для БФ-3 [63].

Метод для визначення дев'яти УФ-фільтрів, в тому числі і БФ-3, методом ВЕРХ-МС/МС був розроблений групою авторів [64]. Після тестування різних матеріалів було використано найбільш щільний поліетилен для виготовлення пристрою для вилучення аналітів з води. Оптимізовані умови екстракції. Метод характеризується високою точністю, межа виявлення для БФ-3 дорівнює 0,8 нг/л. Коефіцієнт кореляції складає 0,9984, ступінь вилучення для розчинів з концентрацією 25 нг/л та 250 нг/л відповідно дорівнює 78% та 60%. Метод характеризується достатньою точністю, відносне стандартне відхилення, розраховане для результатів, отриманих в один та різні дні відповідно дорівнює 13% та 17%. БФ-3 був визначений в озерній та стічній воді в кількості 40 нг/л та 3,0 нг/л відповідно.

Дисперсійна рідинна мікроекстракція (ДРМЕ). На відміну від КРМЕ, ДРМЕ базується на введенні в водний розчин аналіту суміші дисперсійного (змішаного з водою) і екстракційного (незмішаного з водою) розчинників. При правильному підборі компонентів та їх співвідношенні, при змішуванні компонентів утворюється стійка водна емульсія. За рахунок великої площі поверхні контакту між краплями екстракційного розчинника і водно-дисперсійним розчином екстракція аналіту проходить практично миттєво. Для розділення фаз застосовують центрифугування, після чого утворюється краплина екстракційного розчинника, збагачена аналі-

том, з якої відбирається певний об'єм для інjektування в газовий хроматограф (ГХ).

Методика, що базується на дисперсійній рідинній мікроекстракції в поєднанні з ВЕРХ розроблена для аналізу бензофенонів [65]. Була використана бінарна система вода - екстракційний розчинник низької густини (1-октанол). Для проведення екстракції використана спеціальна колба, що має два вузьких горла, в одному з яких був капілярний наконечник для полегшення відбору проби. В такому пристрої ефективно проходить екстракція і подальше розділення фаз. МЕ була прискорена магнітним перемішуванням двох фаз. Після проведення МЕ легко досягалося розділення фаз. Фаза, що збагачена аналітом, була у верхньому шарі і знаходилася у вузькому відкритому горлі колби, далі відбиралася аликвота мікрошприцем для подальшого аналізу ВЕРХ. При оптимальних умовах межі виявлення аналітів знаходилися в діапазоні 0,2–0,8 нг/мл. Коефіцієнти концентрування були отримані в межах від 59 до 107 для всіх аналітів. Відносне стандартне відхилення ($n = 3$) для концентрації 80 нг/мл коливалося в межах від 1,4 до 4,8 %.

У роботі [66], на відміну від попередньої, в дисперсійній мікроекстракції було використано екстракційні розчинники, густина яких більша, ніж у води. Дисперсійну мікроекстракцію було використано для вилучення восьми УФ-фільтрів з природних вод. Як дисперсійну суміш було використано хлорбензол-ацетон. Після екстракції аналіти були детектовані методом ГХ-МС, що характеризується високою точністю вимірювання – відносне стандартне відхилення для БФ-3 становить 3–11% для різних концентрацій, межа виявлення знаходиться в межах 7 нг/л, коефіцієнт кореляції 0,9993.

ДРМЕ запропоновано групою авторів [67] для концентрування та очистки 2-гідрокси-4-метоксибензофенону та його основних метаболітів (2,4 – дигідроксибензофенону, 2,2'- дигідрокси-4-метоксибензофенону) в людській сироватці крові з подальшим ВЕРХ-МС/МС визначенням. ДРМЕ бензофенонів в пробах сироватки проводили дисперсійною сумішшю ацетон-хлороформ після кислотного гідролізу і осадження білка. рН середовища та йонна сила не впливали на ефективність екстракції. Методика була валідована. На відміну від водних розчинів та проб штучної сироватки, кращі результати були отримані при аналізі реальних зразків сироватки, за методом введено-знайдено. В оптимальних умовах межі виявлення для досліджуваних сполук склали менше 1 мкг/л, виявлення (recovery) – більше 80%, відносне стандартне відхилення – 4–9%. 2-гідрокси-4-метоксибензофенон, 2,4 – дигідроксибензофенон та 2,2'- дигідрокси-4-метоксибензофенон були виявлені при аналізі проб людської сироватки крові двох волонтерів, які користувались кремом для загару, що у своєму складі містив 2-гідрокси-4- метоксибензофенон у кількості 5%.

В роботі [68] дисперсійну рідину мікроекстракцію пропонують для вилучення зі зразків сироватки людини шести бензофенонів, а саме бензофенону-1, бензофенону-2 (БФ-2), бензофенону-3, 2,2'-дигідрокси-4,4'-диметоксибензофенону (бензофенону-6, БФ-6), 2,2'-дигідрокси-4-метоксибензофенону (бензофенону – 8, БФ-8) і 4-гідроксибензофенону (БФ-4ОН). На відміну від попередньої роботи, в цьому дослідженні перед ДРМЕ проби сироватки піддавались ферментативній обробці, та після пробопідготовки досліджувані речовини визначались ультраефективною рідинною хроматографією. Метод характеризується достатньо високою чутливістю (межі визначення знаходяться в межах від 0,4 до 0,9 нг/мл) та точністю (відносне стандартне відхилення – 1,9–13,1%). Діапазон виявлення з задовіль-

ною лінійністю (99,2–99,5) знаходиться в межах від 97 до 106% для зразків з концентрацією 0,4 нг/мл. Методика була апробована для визначення цільових компонентів на реальних пробах сироватки 20-ти волонтерів, проживаючих в Іспанії. В пробах були детектовані лише бензофенон-1 та бензофенон-3. Причому БФ-1 був виявлений в усіх пробах і лише в одній його кількість була вища за межу виявлення (0,7 нг/мл). БФ-3 був виявлений в 70% проб, і в 40% – кількісно визначений.

Завдяки своїм унікальним властивостям, гарній здатності екстрагувати різні цільові аналіти та тому факту, що багато речовин розчиняються в іонних рідинах при кімнатній температурі, вони все частіше використовуються в якості перспективної альтернативи органічним розчинникам в пробопідготовці [69]. Розроблений метод дисперсійної рідинно-рідинної мікроекстракції (ДРМЕ) з використанням іонних рідин (1-бутил-3-меїлімідазоліум ([C4MIM]PF₆), and 1-октил-3-метилімідазоліум гексафлуорофосфат ([C8MIM]PF₆)) для чотирьох бензофенонів з різних водних матриць [70]. Були оптимізовані такі параметри: рН розчину проби, об'єм іонних рідин та метанолу, екстракційний час і кількість сильного електроліту. Іонну рідину ([C8MIM]PF₆) використовували як екстрагент, метанол використовували в якості диспергатора. Детектування аналітів проводили методом ВЕРХ. Межі виявлення цільових аналітів становили 1,9–6,4 нг/мл. Лінійний діапазон аналітів складав 10–200 нг/мл. Метод був застосований для аналізу води в плавальному басейні.

Рідинна краплинна мікроекстракція (РКМ). При РКМ розчинник у вигляді окремої краплини, що міститься на кінчику голки мікрошприця занурюють в аналізуючу пробу або він знаходиться на поверхні розчину у вигляді плівки. Групою авторів досліджена проста, швидка та високочутлива методика рідинної краплинної мікроекстракції, яка використана для концентрування та вилучення бензофенону з річної води з подальшим ГХ/МС визначенням. В якості розчинника застосовували толуол. Швидкість перемішування сягає 500 об./хв. Тривалість проведення мікроекстракції – 15 хв. Межа виявлення становить 10–50 пкг/мл. Виявлення (recovery) становить 93–101% [71].

У роботі [72] в якості розчинника для рідинної краплинної екстракції БФ-3 з сечі було використано іонну рідину – 1-гексил-3-метилімідазоліум гексафлуорофосфат. БФ-3 визначили методом рідинної хроматографії з діодноматричним детектуванням в пробах сечі волонтерів, які використовували сонцезахисну продукцію, що містить даний УФ-фільтр. Межа виявлення склала 1,3 нг/л, відносно стандартне відхилення становить 8% (n=8).

Твердофазна екстракція (ТФЕ). Підготовку проб для визначення вмісту БФ-3 і його метаболіту 2,4-дигідроксибензофенону в сечі проводили твердофазною екстракцією на С-8 колонці у поєднанні з методом обернено-фазової високоєфективної рідинної хроматографії з УФ-детектуванням. Межі виявлення для БФ-3 та його метаболіту відповідно дорівнюють 0,01 мкмоль/л та 0,16 мкмоль/л ($r^2 > 0,99$). Відносно стандартне відхилення при цьому складає менше 10% для БФ-3 та менше 13% для 2,4-дигідроксибензофенону. Розділення відбувалось на колонці Genesis C18, рухома фаза ацетонітрил-вода, довжина хвилі детектування – 287 нм [73].

Також групою авторів для вилучення бензофенону-3 і трьох його метаболітів з сечі та сперми людини було використано твердофазну екстракцію [74], але вже в поєднанні з рідинним хроматографічним визначенням з тандемним мас-спектрометричним детектуванням. Межі виявлення, в порівнянні з попередньою роботою зна-

чно нижчі і складають від 0,027 до 0,103 нг/мл в зразках сечі при відносному стандартному відхиленні (S_r) 7,2–9,2% та від 1 до 3 нг/мл в зразках сперми при S_r 2,2–6,4% залежно від проби. Виявлення (recovery) становило від 98 до 115% і від 86 до 111% відповідно в зразках сечі і сперми. Була оцінена точність методу.

Слідові кількості дев'яти УФ-фільтрів (БФ-1, БФ-2, БФ-3, БФ-4, 4,4-дигідроксибензофенон, етил-4-амінобензоат, 2-етил-гексил-4 триметоксицинамат, 3-(4-метилбензиліден)-камфор, 3-бензиліден-камфор) в пробах води, відібраних в різних місцях річки Глат, що в Швейцарії, були підготовлені до аналізу також твердофазною екстракцією. Для проб риби використали рідинну екстракцію. Вміст аналітів визначався ГХ-МС та ВЕРХ-МС [20]. Були оптимізовані умови твердофазної екстракції при аналізі водних проб та підібрана водно-органічна суміш для екстракції при аналізі зразків риби після гомогенізації. Межа виявлення при детектуванні методом ВЕРХ-МС для БФ-1, БФ-2, БФ-3, БФ-4, 4,4-дигідроксибензофенону відповідно склала 93, 39, 56, 36 та 104 пг. При детектуванні методом ГХ-МС межа виявлення для БФ-3 становила 18 пг.

Для вилучення та концентрування БФ-3 та інших семи УФ-фільтрів з поверхневої та стічної води були використані силіконові диски (діаметр 5 мм, товщина 0,6 мм). Десорбували сполуки етилацетатом та визначали методом газової хроматографії з мас-спектрометриєю. Метод характеризується достатньо високою точністю вимірювання (приблизно 13%), повторюваністю – 9,9%, відтворюваністю – 4,4%, межею кількісного визначення 0,04 нг/л та коефіцієнтом кореляції 0,999 [75].

Твердофазна мікроекстракція (ТФМЕ). Твердофазна екстракція також зазнала мініатюризації та залежно від технічного здійснення поділяється на підтипи. При твердофазній мікроекстракції аналіти екстрагуються з парової або рідкої фази в фазу сорбента. Для ТФМЕ використовують покриття або наповнені адсорбуючою фазою полімерні волокна і капілярні трубки, металічні стержні та голки мікрошприців, наконечники мікродозаторів.

ТФМЕ широко застосовується при підготовці проб для аналізу органічних сполук, в тому числі і бензофенонів в різних матрицях. Так, наприклад, розроблена методика твердофазної мікроекстракції для вилучення 2-гідрокси-4-метоксибензофенону, який входить до складу сонцезахисного крему в пробі води з подальшим визначенням газовою хроматографією з полуменево-іонізаційним і мас-спектрометричним детекторами (ГХ/ПІД, ГХ/МС) [76]. Для проведення ТФМЕ використовували і порівнювали чотири типа покриттів, найефективнішими виявились полідиметилсилоксан та поліакрилат. Також були досліджені параметри, що впливають на ефективність ТФМЕ: тривалість десорбції і екстракції, сольові добавки, рН і температура. Лінійний діапазон визначення знаходиться в межах 10–500 мкг/л, S_r становить 5–9%. Виявлення (recovery) становить 82–98%. Межа кількісного визначення – нижче 1 мкг/л.

У роботі [27] найбільш ефективним виявилось покриття карбовакс/дивінілбензол при проведенні ТФМЕ для підготовки проб природної води та сечі людини. ГХ/МС з квадрупольним мас-спектрометром типу іонна пастка використовували для детектування бензофенону-3 та його метаболітів [27]. При проведенні ТФМЕ використали і порівняли три типа покриттів (65 микрон карбовакс/дивінілбензол, 85 микрон поліакрилат, 30 микрон полідиметилсилоксан). Були досліджені такі параметри, як час встановлення рівноваги, максимальна температура і час десорбції, вплив висоловача та розчинника на ефективність екстракції. Порівнюючи з попереднім до-

слідженням даний метод характеризується ширшим лінійним діапазоном, що знаходиться в межах 10–1000 нг/мл, відносно стандартне відхилення становить 7%.

Проведено порівняння методу ТФМЕ з офіційним методом рідинно-рідинної екстракції (PPE) для аналізу питної води на вміст дев'яти органічних мікрозабруднювачів, серед яких був бензофенон. Для ТФМЕ найбільш ефективним виявилось покриття полідиметилсилоксан/дивінілбензол, 65 мікрон. Детектування проводилось ГХ-МС - методом. Метод характеризується достатньо високою точністю, S_r дорівнює 4 та 14 % для БФ відповідно при 10 нг/л та 100 нг/л. Коефіцієнт кореляції не перевищує 0,999. ТФМЕ в порівнянні з PPE показала більшу чутливість та більший екстракційний діапазон [77].

Сорбційна твердофазна мікроекстракція на покритті магнітної мішалки (СМЕМ). СМЕМ – тип твердофазної мікроекстракції, в якій як екстрагент використовують адсорбент, закріплений на поверхні стрижня магнітної мішалки.

Методика твердофазної мікроекстракції на покритті магнітної мішалки розроблена для вилучення бензофенону в зразках сечі з наступною термодесорбцією в поєднанні з хромато-мас-спектрометрією [78]. Як аналіти було досліджено бензофенон та його похідні: бензгідроль, 2-гідроксибензофенон, 2-гідрокси-4-метоксибензофенон і 2-гідрокси-4-метокси-4'-метилбензофенон. Після ферментативного гідролізу магнітна мішалка з полідиметилсилоксановим покриттям була поміщена в зразок сечі. Далі зразок розбавляли водою і перемішували протягом 60 хв. при кімнатній температурі. Після термодесорбції бензофенони визначали ГХ/МС. Метод є достатньо чутливим, межа кількісного визначення бензофенонів становить 0,2–0,5 нг/мл. Лінійність сигналу від концентрації спостерігалася в діапазоні 0,2–10 нг/мл. Середня відтворюваність становила більше 98,7% при відносному стандартному відхиленні 1,5–4,8% ($n = 6$).

Попереднє концентрування зразків за допомогою твердофазної мікроекстракції з наступною термодесорбцією на магнітній мішалці з полідиметилсилоксановим покриттям було проведено для скринінгового аналізу природних вод, забруднених УФ-фільтрами з використанням ГХ/МС аналізу [79]. Були визначені сім сполук: бензофенон-3, етилгексилдиметил п-амінобензоат, 4-ізо-бутил-4'-метоксидибензоїлметан (Б-МДБМ), моно-метил-саліцилат, 2-(етилгексил) саліцилова кислота, октоакрилат і 4-метилбензиліденкамфора (4-МБК). Оптимізований метод характеризується достатньо високою точністю, що підтверджується значеннями відносного стандартного відхилення – від 5 (для 4-МБК) до 30% (для Б-МДБМ) та межами виявлення нижче 40 нг/л для всіх аналітів.

У роботі [80] також розроблена методика СМЕМ з термічною десорбцією в поєднанні з газовою хроматографією та мас-спектрометрією для визначення БФ-3 та інших восьми УФ-фільтрів у озерній, річковій та стічній водах. Сорбція відбувалась на полідиметилсилоксановому покритті магнітної мішалки при рН 2 в присутності 10% метанолу зі швидкістю перемішування 1000 об./хв впродовж 180 хв. Метод характеризується середніми величинами R_s (12 - 15%) та лінійністю (R^2) 0,9981. Межа виявлення складає 11 нг/л, ступінь вилучення – 63%.

Метод сорбційної мікроекстракції на магнітній мішалці з термічною десорбцією в поєднанні з газовою хроматографією та мас-спектрометрією [81] використаний для аналізу слідових кількостей БФ-3 та його похідних: 2-гідрокси-4-метоксибензофенону і 2-гідрокси-4-метокси-4'-метилбензофенону в річній воді. Сорбція відбувалась на полідиметилсилоксановому покритті при кімнатній температурі (25°C) впродовж 120 хв. Межа

виявлення для бензофенонів складала 0,5-1,0 пг/мл, і є нижчою, ніж у попередніх двох дослідженнях. Метод характеризується гарною лінійністю, з коефіцієнтом кореляції більше 0,997 для всіх аналітів. Виявлення (recovery) рівне або вище 98,5%, з відносним стандартним відхиленням 1,5–5,1%.

Групою авторів була запропонована СМЕМ з подальшою рідинною десорбцією для ВЕРХ/МС (тандемна квадрупольна МС) визначення бензофенонів в природних та стічних водах [82]. В якості аналітів були використані водні розчини чотирьох УФ-фільтрів (2,2-дигідрокси-4-метоксибензофенон, бензофенон-3, октакрілен і октилдиметил-п-амінобензойна кислота) і два антимікробних препарати (триклокарбан і триклозан). Були оптимізовані експериментальні умови, які впливають на ефективність МЕ (час екстракції, температура, рН та іонна сила) і десорбційну ефективність (природа розчинника, температура і час). Межа виявлення аналітичного методу становила 2–5 нг/л для річкової води і 5–10 нг/л для стічних вод. У річкових водах бензофенон-3 був знайдений на рівні від 6 до 28 нг/л. Бензофенон-3 і триклозан були виявлені в концентраціях 25–125 нг/л в стічних водах.

Дериватизація. Для дериватизації бензофенонів найбільш часто використовують реакції силілування і ацилювання. Так, наприклад, методика рідинної капілярної МЕ з використанням оцтового ангідриду в якості дериватизуючого реагенту в поєднанні з ГХ/МС була використана для визначення бензофенону та його похідних в пробах сечі [50]. Межі виявлення ($S/N = 3$) та межі кількісного визначення ($S/N > 10$) БФ в зразках сечі становили 0,01–0,05 та 0,05–0,2 нг/мл відповідно. Виявлення (recovery) становить від 93,1 до 106,7%, з S_r 1,5–8,4% та від 96,3 до 101,5% з S_r 3,0–7,7% для концентрацій БФ 10 та 50 нг/мл відповідно ($n = 5$).

Оцтовий ангідрид як дериватизуючий реагент був використаний і у роботі [83] у поєднанні зі СМЕМ, термічною десорбцією, газовою хроматографією і мас-спектрометрією У роботі визначали БФ та його деривати: 2-гідрокси-4-метокси-4'-метилбензофенон, 2-гідрокси-4-метоксибензофенон, 2,4-дигідроксибензофенон, 4-гідроксибензофенон, 2-гідроксибензофенон, 3-гідроксибензофенон у річній воді. Сорбція ацилпохідних бензофенонів відбувалась на полідиметилсилоксановому покритті магнітної мішалки впродовж 120 хв. Метод характеризується достатньою відтворюваністю ($RSD < 15\%$, $n = 6$) та лінійністю (R^2) більше 0,990. Процес СМЕМ з дериватизацією займає більше часу, ніж КРМЕ з дериватизацією (20 хв), але характеризується нижчим значенням межі виявлення (0,5–2,0 нг/л). Виявлення (recovery) становило 102,0–128,1%.

Порівняно з ацилюванням силілування проходить довше та потребує більш жорстких умов проведення, а саме безводне реакційне середовище та нагрівання, але продукти дериватизації утворюються повніше. У роботі [84] 2-гідрокси-4-метоксибензофенон, 2,4-гідроксибензофенон, 2,2'-дигідрокси-4-метоксибензофенон, 2,3,4-тригідроксибензофенон дериватизували N,O-біс-(триметилсиліл)трифторацетамідом після дисперсійної рідинної мікроекстракції морської води з наступним детектуванням ГХ/МС. Як екстракційний розчинник використовували хлороформ, як дисперсійний – ацетон, які вводили до водної проби аналітів при рН 4 в присутності 10% NaCl. Перед ГХ визначенням екстракт випаровували в потоці повітря та силілували для переведу цільових аналітів в їх триметилсилільні похідні. Найкращі умови для дериватизації: температура 75°C і тривалість 30 хв. Були отримані високі коефіцієнти концентрування для всіх цільових аналітів (від 58 до 64), відносно стандартне відхилення становило близько 6%. Межа виявлення становила 32–50 нг/л залежно від аналіту.

У роботі [85] як дериватизуючий реагент використовувався N-метил-N-(триметилсиліл) трифторацетамід (MSTFA). Силілування проводилось після твердофазної екстракції семи УФ-фільтрів: бензофенону, бензгідролу, 4-гідроксибензофенону, 2-гідрокси-4-метоксибензофенону, 2,4-дигідроксибензофенону, 2,2'-дигідрокси-4-метоксибензофенону і 2,3,4-тригідроксилбензофенону з різних природних матриць з наступним визначенням за допомогою газової хроматографії в поєднанні з мас-спектрометрією. За оптимальних умов аналіз проходив 23 хв. Виявлення (recovery) становило 62–114% і 60–125% для води і ґрунту, відповідно. Відносне стандартне відхилення становило 13,9% для проб води і 17,2% для проб ґрунту. Межа виявлення та межа кількісного визначення знаходилися в діапазоні 5–100 нг/л та 25–500 нг/кг для відповідно води та ґрунту.

Методика твердофазної екстракції була поєднана з силілуванням і для вилучення антимікробних речовин хлорофену та триклозану, що додають в гігієнічні засоби, а також УФ-фільтрів, що мають промислову назву Eusolex. До них належить і безофенон-3. Ці сполуки визначали в природних водах методом ГХ/МС. З водних витяжок, що були відфільтровані та підкислені, проводили твердофазну екстракцію. Сполуки, що при цьому екстрагувались, дериватизували N-метил-N-(триметилсиліл)трифторацетамідом, як і у попередній роботі. Після цього проводили аналіз газохроматографічним методом з мас-спектрометричним детектуванням. Межа виявлення для всіх сполук знаходилася в межах 13–266 нг/л. Виявлення (recovery) становило 82–98% при використанні деіонізованої води та 50–98% – дистильованої води [86].

Була розроблена методика твердофазної мікроекстракції з попередньою сорбцією дериватизуючого реагента на полідиметилсилоксановому покритті для вилучення трьох УФ-фільтрів: етилгексилсаліцилату, 3,3,5-триметилциклогексил саліцилату, 2-гідрокси-4-метоксибензофенону і двох похідних бензофенону: 2,4-дигідроксибензофенон, 2,2'-дигідрокси-4-метоксибензофенон у водних зразках [87]. Застосування методу ТФМЕ дозволило спростити процес, уникнути використання органічних розчинників та скоротити тривалість проведення підготовки проб. Визначення проводили методом ГХ/МС. Дериватизацію здійснювали за допомогою N-метил-N-(триметилсиліл)трифторацетаміду при температурі 45°C протягом 10 хв. Межа кількісного визначення складала 0,5–10 нг/л, S_r – 13%. Виявлення (recovery) становило 89–115%.

У дослідженні [88] використано новий підхід для виготовлення волокна для твердофазної мікроекстракції на основі срібного дроту, модифікованого 3-(меркаптопропіл)триметоксисиланом за золь-гель методикою (C_{12} -Ag волокно). Були оптимізовані умови отримання. Підготовлене волокно використовували для вилучення бензофенону, 2-гідрокси-4-метоксибензофенону та 4-фенілбензофенону в річковій воді. Детектування бензофенонів проводилось методом ВЕРХ-МС/МС. Метод достатньо чутливий. Межа виявлення для досліджуваних сполук становила від 0,58 до 1,86 нг/мл. Лінійний діапазон знаходився в межах від 0,005 до 0,200 мкг/мл (r^2 – 0,9929–0,9988). C_{12} -Ag волокна є досить стабільними, мають тривалий термін придатності до використання і можуть бути альтернативою традиційним волокнам з плавненого кварцу.

Методи визначення бензофенонів. Дифенілкетони частіше аналізують газовою хроматографією [54], газовою хроматографією в поєднанні з мас-спектрометрією [27, 32, 70, 72, 73, 83], високоефективною рідинною хроматографією з флуоресцентним і мас-

спектрометричним детектуванням [20, 25, 48, 51, 53, 54, 63, 66, 74, 78, 80, 81]. Відомі публікації, в яких описано й інші методи визначення бензофенонів, а саме: тонкошарова хроматографія [89], фотоколориметрія [90], міцелярна рідинна хроматографія [91], спектрометрія [92–94] та полярографія [28].

Висновок. Показано, що для підготовки різних зразків, що містять УФ-фільтри, застосовують рідинну та твердофазну екстракцію. При цьому досягається чутливість на рівні 0,05–100 нг/мл, а відносне стандартне відхилення не перевищує 10%. Однак класична екстракція має низку недоліків, серед яких трудомісткість процесу, можливість утворення емульсій, екобезпеки, високі коефіцієнти концентрування, часом недостатня чутливість. Застосування різних типів мікроекстракції та мікроекстракції в поєднанні з дериватизацією дозволяє покращити ефективність екстракції, хроматографічні характеристики аналітів, підвищити чутливість визначення, значно спростити процес пробопідготовки. Використання методів рідинної мікроекстракції з наступним хроматографічним детектуванням дає можливість визначати бензофенони на рівні 0,01–0,05 нг/мл з високою відтворюваністю. Для визначення бензофенону та його похідних в різних матрицях частіше використовують газову хроматографію з ПІД та МС детекторами, високоефективну рідинну хроматографію з флуоресцентним та мас-спектрометричним детектуванням.

Список використаних джерел

1. Does sunlight prevent cancer? A systematic review / van der Rhee H.J., de Vries E., Ceebergh J.W.W. // Eur. J. Cancer. – 2006. – Vol. 42, № 14. – P. 2222–2232.
2. The epidemiology of UV induced skin cancer / Armstrong B.K., Krickler A. // J. Photochem. Photobiol. B. – 2001. – Vol. 63, № 1–3. – P. 8–1.
3. Solar ultraviolet radiation effects on biological systems / Diffey B.L. // Phys. Med. Biol. – 1991. – Vol. 36. – P. 299–328.
4. UV-induced DNA damage, repair, mutations and oncogenic pathways in skin cancer / De Gruij F.R., van Kranen H.J., Mullenders L.H.F. // J. Photochem. Photobiol. B. – 2001. – Vol. 63. – P. 19–27.
5. Determination of sun protection factor (SPF) of sunscreens by ultraviolet spectrophotometry / Dutra E. A., Goncalves da Costa e Oliveira A., Kedor-Hackmann E.R. M., Santoro M. I. R. M. // Braz. J. Pharm. Sci. – 2004 – Vol. 40, № 3. – P. 381–385.
6. Inorganic and organic UV filters: Their role and efficacy in sunscreens and sun care product / Serpone N., Dondi D., Albini A. // Inorg. Chim. Acta. – 2007. – Vol. 360, № 3. – P. 794–802.
7. Photostabilization of butyl methoxydibenzoylmethane (Avobenzone) and ethylhexyl methoxycinnamate by bis-ethylhexyloxyphenol methoxyphenyl triazine (Tinosorb S), a new UV broadband filter / Chatelain E., Gabard B. // Photochem. Photobiol. – 2001. – Vol. 74 № 3. – P. 401–406.
8. Unexpected photolysis of the sunscreen octinoxate in the presence of the sunscreen avobenzone / Sayre R.M., Dowdy J.C., Gervig A.J., Shields W.J., Lloyd R.V. // Photochem. Photobiol. – 2005. – 81, № 2. – P. 452–456.
9. Amorphous ceriumtitanium solid solution phosphate as a novel family of band gap tunable sunscreen materials / Imanaka N., Masui T., Hirai H., Adachi G. // Chem. Mater. – 2003. – Vol. 15, № 12. – P. 2289–2291.
10. A Review of Sunscreen Safety and Efficacy / Gasparro F.P., Mitchell M., Nash J.F. // Photochem. Photobiol. – 1998. – Vol. 68. – P. 243–256.
11. The effects on human health from stratospheric ozone depletion and its inter-actions with climate change / Norval M., Cullen A.P., de Gruij F.R., Longstreth J., Takizawa Y., Lucas R.M., Noonan F.P., van der Leun J.C. // Photochem. Photobiol. Sci. – 2007. – Vol. 6, № 3. – P. 232–251.
12. Chemical analysis and ecotoxicological effects of organic UV-absorbing compounds in aquatic ecosystems / Diaz-Cruz M.S., Barcelo D. // Trends Anal. Chem. – 2009. – Vol. 28, № 6. – P. 708–717.
13. Organic UV filters and their photodegradates, metabolites and disinfection by-products in the aquatic environment / Diaz-Cruz M.S., Llorca M., Barcelo D. // Trends Anal. Chem. – 2008. – Vol. 27, № 10. – P. 873–887.
14. European Directive 76/768/EEC and its successive amendments, basic act 31976L0768. Japanese, SCI, Japanese standard of Cosmetic Ingredients, Yakuji Nippo Ltd., Tokyo. – 1985.
15. FDA, Department of Health and Human Services, 21CFR Parts 310, 325, 700 and 740, RIN 0910-AA01, Sunscreen Drug Products for over-the-counter Human Use Final Monograph, Federal Register, Rules and Regulations. – 1999.
16. Photostability of cosmetic ingredients on the skin / Rieger M. M. // Cosmetics and Toiletries. – 1997. – Vol. 112. – P. 65.
17. Japanese, SCI, Japanese standard of Cosmetic Ingredients, Yakuji Nippo Ltd., Tokyo. – 1985.

18. Sunscreen analysis: A critical survey on UV filters determination / Salvador A., Chisvert A. // *Anal. Chim. Acta.* – 2005. – Vol. 537, № 1–2. – P. 1–14.
19. Simultaneous trace determination of nine organic UV-absorbing compounds (UV filters) in environmental samples / Zenker A., Schmutz H., Fent K. // *J. Chromatogr. A.* – 2008. – Vol. 1202. – P. 64–74.
20. Multiclass Determination of Sunscreen Chemicals in Water Samples by Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry / Rodil R., Quintana J.B., López-Mahía P., Muniategui-Lorenzo S., Prada-Rodríguez D. // *Anal. Chem.* – 2008. – Vol. 80. – P. 1301–1315.
21. Determination of salicylate- and benzophenone-type sunscreen agents in cosmetic products by gas chromatography-mass spectrometry / Ro K.W., Choi J.B., Lee M.H., Kim J.W. // *J. Chromatogr. A.* – 1994. – Vol. 688. – P. 375–382.
22. Supercritical fluid extraction and high performance liquid chromatography determination of homosalate in lipstick / Salvador A., Gadea I., Chisvert A., Pascual-Martí M.C. // *Chromatographia.* – 2001. – Vol. 54. – P. 795–797.
23. Determination of Aklyphenols A, Benzophenone and Phthalates in Containers of Baby food, and Migration into food simulants / Asako O., Yukihiro Y., Akiyoshi O., Nobuko K. // *J. Food Hyg. Soc. Jpn.* – 2002. – Vol. – № 43, 4. – P. 260–266.
24. Wang L.H. Simultaneous Determination of Seven sunscreen Benzophenones in cosmetic Products by High-Performans Liquid Chromatography / Wang L.H. // *Chromatographia.* – 1999. – Vol. 50, № 9. – P. 10–14.
25. Polarographic determination of phenytoin and benzophenone (as impurity) in pharmaceutical preparations / Omayma A. Razak, Azza A. Gazy, A.M. Wahbi // *J. Pharm. Biomed. Anal.* – 2002. – Vol. 28. – P. 613–619.
26. Determination of benzophenone-3 and metabolites in water and human urine by solid-phase microextraction and quadrupole ion trap GC-MS / Felix T., Hall B. J., Brodbelt J. S. // *Analyt. Chim. Acta.* – 1998. – Vol. 371. – P. 195–203.
27. Contact and photocontact sensitivity to sunscreens. Review of a 15-year experience and of the literature / Schauder S., Ippen H. // *Contact Dermatitis.* – 1997. – Vol. 37. – P. 221–232.
28. Ластухін Ю.О. Органічна хімія / Ластухін Ю.О., Воронов С.А. – Львів: Центр Європи. – 2006. – 864 с.
29. Percutaneous absorption of benzophenone-3, a common component of topical sunscreens / Gonzalez H. G., Farbot A., Larko O. // *Clin. Exp. Dermatol.* – 2002. – Vol. 27. – P. 691–694.
30. Percutaneous absorption of the sunscreen benzophenone-3 after repeated whole body applications – with and without UV irradiation / Gonzalez, A Farbot, O Larko and A-M Wennberg // *Br. J. Dermatol.* – 2006. – Vol. 154. – P. 337–340.
31. European Food Safety Authority // *The EFSA Journal* – 2009. – Vol. 1104. – P. 1–30.
32. Analytical Procedure for Quantifying Five Compounds Suspected as Possible Contaminants in Recycled Paper/Paperboard for Food Packaging / Song Y. S., Park H. J., Komolprasert V. // *J. Agric. Food Chem.* – 2000. – Vol. 48. – P. 5856–5859.
33. Analytical methods for tracing pharmaceutical residues in water and wastewater / Fatta D., Nikolaou A., Achilleos A., Meriç S. // *Trends Anal. Chem.* – 2007. – Vol. 26. – P. 515–533.
34. Pharmacokinetics of Benzophenone-3 after Oral Exposure in Male Rats / Kadry A. M., Okereke C. S., Abdel-Rahman M. S., Friedman M. A., Davis R. A. // *J. Appl. Toxicol.* – 1995. – Vol. 15, № 2. – P. 97–102.
35. Metabolism of benzophenone-3 in rats / Okereke C. S., Kadry A. M., Abdel-Rahman M. S., Friedman M. A., Davis R. A. // *Drug Metab. Dispos.* – 1993. – Vol. 21, № 5. – P. 788–791.
36. Estrogenic and antiandrogenic activities of 17 benzophenone derivatives used as UV stabilizers and sunscreens / Suzukia T., Kitamura S., Khotaa R., Sugiharaka K., Fujimoto N., Ohtaa S. // *Toxicol. Appl. Pharmacol.* – 2005. – Vol. 203. – P. 9–17.
37. Safety evaluation of benzophenone-3 after dermal administration in rats / Okereke C. S., Barat S. A., Abdel-Rahman M. S. // *Toxicol. Lett.* – 1995. – Vol. 80. – P. 61–67.
38. Toxicokinetics and metabolisms of benzophenone-type UV filters in rats / Jeon H.-K., NathSarma S., Kim Y.-J., Ryu J.-C. // *Toxicology.* – 2008. – Vol. 248. – P. 89–95.
39. Metabolism of benzophenone-3 in rats / Okereke C.S., Kadry A.M., Abdel-Rahman M.S., Davis R.A., Friedman M.A. // *Drug Metab. Dispos.* – 1993. – Vol. 21. – P. 788–791.
40. Nakagawa Y. Benzophenone-induced estrogenic potency in ovariectomized rats / Nakagawa Y., Tayama K. // *Arch. Toxicol.* – 2002. – Vol. 76. – P. 727–731.
41. Peck A. M. Analytical methods for the determination of persistent ingredients of personal care products in environmental matrices / Peck A. M. // *Anal. Bioanal. Chem.* – 2006. – Vol. 386. – P. 907–939.
42. Advances in the determination of degradation intermediates of personal care products in environmental matrices: a review / V. Matamoros V., Jover E., Bayona J. M. // *Anal. Bioanal. Chem.* – 2009. – Vol. 393. – P. 847–860.
43. Organic UV filters and their photodegradates, metabolites and disinfection by-products in the aquatic environment / Di'az-Cruz M. S., Llorca M., Barcelo D. // *Trends Anal. Chem.* – 2008. – Vol. 27, № 10. – P. 874–887.
44. Giokas D. L. UV filters: From sunscreens to human body and the environment / Giokas D. L., Salvador A., Chisvert A. // *Trends Anal. Chem.* – 2007. – Vol. 26, № 5. – P. 360–374.
45. Richardson S.D. Water Analysis: Emerging Contaminants and Current Issues / S.D. Richardson // *Anal. Chem.* – 2009. – Vol. 81. – P. 4645–4677.
46. Di'az-Cruz M. S. Chemical analysis and ecotoxicological effects of organic UV-absorbing compounds in aquatic ecosystems / Di'az-Cruz M. S., Barcelo D. // *Trends Anal. Chem.* – 2009. – Vol. 28, № 6. – P. 708–717.
47. Tuulia Hyötyläinen. Sorbent- and liquid-phase microextraction techniques and membrane-assisted extraction in combination with gas chromatographic analysis. A review. / Tuulia Hyötyläinen, Marja-Liisa Riekkola // *Anal. Chim. Acta* – 2008. – Vol. 614. – P. 27–37.
48. www.chem.univ.kiev.ua. В.А. Халаф, В.М. Зайцев: Пробовідбір та пробонідіровака в хроматографії – Київ, 2010. – 280 с.
49. 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. / Ito R., Kawaguchi M., Koganel Y., Hond H., Okanouchi N., Sakui N., Saito K., Nakazawa H. // *Anal. Sci.* – 2009. – Vol. 25, № 8. – P. 1033.
50. Simple Extraction and HPLC Determination of UV-A and UV-B Filters in Sunscreen Products / Orsi D., Giannini G., Gagliardi L., Porra R., Berri S., Bolasco A., Carpani I., Tonelli D. // *Chromatographia.* – 2006. – V.10. – P. 64.
51. Determination of the UV filters worldwide authorised in sunscreens by high-performance liquid chromatography Use of cyclodextrins as mobile phase modifier/ Chisvert R., Pascual-Martí M.C., Salvador A. // *J. Chromatogr. A.* – 2001. – 921. – P. 207–215.
52. Simultaneous determination of Benzophenone-3, retinol and retinyl acetate in pig ear skin layers by high-performance liquid chromatography / Padula C., Campana N., Santi P. // *Biomed. Chromatogr.* – 2008. – Vol. 22. – P. 1060–1065.
53. Analysis of five benzophenone-type UV filters in human urine by liquid chromatography-tandem mass spectrometry / Kunisue T., Wu Q., Tanabe S., Aldousa K. M., Kannan K. // *Analytical Methods.* – 2010. – Vol. 2 – P. 707 – 713.
54. Critical review on recent developments in solventless techniques for extraction of analytes / Nerin C., Salafranca J., Aznar M., Battle R. // *Anal. Bioanal. Chem.* – 2009. – Vol. 393. – P. 809–833.
55. José Benito Quintana. Strategies for the microextraction of polar organic contaminants in water samples / José Benito Quintana, Isaac Rodríguez // *Anal. Bioanal. Chem.* – 2006. – Vol. 384. – P. 1447–1461.
56. Kataoka H. Recent developments and applications of microextraction techniques in drug analysis / Kataoka H. // *Anal. Bioanal. Chem.* – 2010. – Vol. 396. – P. 339–364.
57. Stir Bar Sorptive Extraction (SBSE), a Novel Extraction Technique for Aqueous Samples: Theory and Principles / Baltussen E., Sandra P., David F., Cramers C. // *J. Microcolumn Sep.* – 1999. – Vol. 11, № 6. – P. 737–747.
58. Fuensanta Sanchez-Rojas / A Review of Stir Bar Sorptive Extraction / Fuensanta Sanchez-Rojas, Bosch-Ojeda C., Cano-Pavon J. M. // *Chromatographia.* – 2009. – Vol. 69. – P. S79–S94.
59. Ojeda C. B. Separation and Preconcentration by Dispersive Liquid-Liquid Microextraction Procedure: A Review / Ojeda C. B., Rojas F. S. // *Chromatographia.* – 2009. – Vol. 69. – P. 1149–1159.
60. Крылов В.А., Крылов А.В., Мосягин П.В., Матковская Ю.О. // *Журн. аналит. химии.* – 2011. – т. 66, № 4. – С. 341.
61. Combination of dynamic hollow fiber liquid-phase microextraction with HPLC analysis for the determination of UV filters in cosmetic products. / Yun Y.H., Li HaiFang, Ito M., Jin-Ming L., GUO GuangSheng, Yu D. M. // *Science China Chemistry.* – 2011. – Vol. 54, No.10. – P. 1627–1634.
62. Miniaturized hollow fiber assisted liquid-phase microextraction and gas-chromatography-mass spectrometry for determination of benzophenone and derivatives in human urine sample / Kawaguchi M., Itoa R., Honda H., Koganeia Y., Okanouchia N., Saitoa K., Setob Y., Nakazawa H. // *J. Chromatogr. B.* – 2009. – Vol. 877. – P. 298–302.
63. Rodil R. Non-porous membrane-assisted liquid-liquid extraction of UV filter compounds from water samples / Rodil R., Schrader S., Moeder M. // *J. Chromatogr. A.* – 2009. – Vol. 1216. – P. 4887–4894.
64. A new device for magnetic stirring-assisted dispersive liquid-liquid microextraction of UV filters in environmental water samples. / Ping-Ping Zhang, Zhi-Guo Shi, Qiong-Wei Yu, Yu-Qi Feng // *Talanta.* – 2011. – Vol. 83. – P. 1711–1715.
65. Dispersive liquid-liquid microextraction followed by gas chromatography-mass spectrometry for the rapid and sensitive determination of UV filters in environmental water samples / Negreira N., Rodriguez I., Rubi E., Cela R. // *Anal. Bioanal. Chem.* – 2010. – Vol. 398. – P. 995–1004.
66. Tarazona I. Determination of benzophenone-3 and its main metabolites in human serum by dispersive liquid-liquid microextraction followed by liquid chromatography tandem mass spectrometry / Tarazona I., Chisvert A., Salvador A. // *Talanta.* – 2013. – Vol. 116. – P. 388–395.
67. A new method for the determination of benzophenone-UV filters in human serum samples by dispersive liquid-liquid microextraction with liquid chromatography-tandem mass spectrometry / Vela-Soria F., Ballesteros O., Zafra-Gómez A., Ballesteros L., Navalón A. // *Talanta.* – 2014. – Vol. 121. – P. 97–104.
68. Ionic liquids in sample preparation / Liu R., Liu J., Yin Y., Hu X., G. Jiang G. // *Anal. Bioanal. Chem.* – 2009. – Vol. 393. – P. 871–883.
69. Orthogonal array design for the optimization of ionic liquid-based dispersive liquid-liquid microextraction of benzophenone-type UV filters. / Ye L., Liu J., Yang X., Peng Y., Xu L. // *J. Sep. Sci.* – 2011. – V. 34. – P. 700–706.
70. Determination of Benzophenone in River-water Samples Using Drop-based Liquid Phase Microextraction Coupled with Gas Chromatography/Mass Spectrometry. / Okanouchi N., Honda H., Ito R., Kawaguchi M., Saito K., Nakazawa H. // *Analytical Science.* – 2008. – Vol. 24. – P. 627–630.
71. Sensitive determination of free benzophenone-3 in human urine samples based on an ionic liquid as extractant phase in single-drop microextrac-

tion prior to liquid chromatography analysis / Vidal L., Chisvert A., Canals A., Salvador A. // J. Chromatogr. A. – 2007. – Vol. 1174. – P. 95–103.

72. Solid-Phase Extraction and Reverse-Phase HPLC: Application to Study the Urinary Excretion Pattern of Benzophenone-3 and its Metabolite 2,4-Dihydroxybenzophenone in Human Urine / Gonzalez H., Jacobson C.E., Wennberg A.-M., Larko O., Farbrøt A. // Analytical Chemistry Insights. – 2008. – Vol. 3. – P. 1–7.

73. Solid-phase extraction liquid chromatography–tandem mass spectrometry analytical method for the determination of 2-hydroxy-4-methoxybenzophenone and its metabolites in both human urine and semen. / León Z., Chisvert A., Tarazona I., Salvador A. // Anal. Bioanal. Chem. – 2010. – Vol. 398. – P. 831–843.

74. Silicone discs as disposable enrichment probes for gas chromatography-mass spectrometry determination of UV filters in water samples / Negreira N., Rodríguez I., Rubi E., Cela R. // Anal. Bioanal. Chem. – 2011. – Vol. 400. – P. 603–611.

75. 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 / Lambropoulou D.A., Giokas D.L., Sakkas V.A., Albanis T.A., Karayannis M.I. // J. Chromatogr. A. – 2002. – Vol. 967. – P. 243–253.

76. Evaluation of solid-phase microextraction as an alternative to the official method for the analysis of organic micro-pollutants in drinking water / Guillot S., Kelly M. T., Fenet H., Larroque M. // J. Chromatogr. A. – 2006. – Vol. 1101. – P. 45–52.

77. Measurement of Benzophenones in Human Urine Samples by Stir Bar Sorptive Extraction and Thermal Desorption-Gas Chromatography-Mass Spectrometry / Kawaguchi M., Ito R., Honda H., Endo N., Okanouchi N., Saito K., Nakazawa Y. S. H. // Analytical Sciences. – 2008. – Vol. 24. – P. 1509–1512.

78. Determination of organic UV filters in water by stir bar sorptive extraction and direct analysis in real-time mass spectrometry / Haunschild M., Klampfl, Buchberger C.W., Hertsens R. // Anal. Bioanal. Chem. – 2010. – Vol. 397. – P. 269–275.

79. Rodil R. Development of a method for the determination of UV filters in water samples using stir bar sorptive extraction and thermal desorption-gas chromatography-mass spectrometry / Rodil R., Schrader S., Moeder M. // J. Chromatogr. A. – 2009. – Vol. 1179. – P. 81–88.

80. Stir bar sorptive extraction and thermal desorption-gas chromatography-mass spectrometry for trace analysis of benzophenone and its derivatives in water sample / Kawaguchi M., Ito R., Endo N., Sakui N., Okanouchi N., Saito K., Sato N., Shiozaki T., Nakazawa H. // Anal. Chim. Acta. – 2006. – Vol. 557. – P. 272–277.

81. 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 / Pedrouzo M., Borrull F., Marcé R. M., Pocurull E. // Anal. Bioanal. Chem. – 2010. – Vol. 397. – P. 2833–283.

82. Simultaneous analysis of benzophenone sunscreen compounds in water sample by stir bar sorptive extraction with in situ derivatization and thermal desorption–gas chromatography–mass spectrometry / Kawaguchi M., Ito R., Honda H., Naoyuki Endo, Okanouchi N., Saito H.K., Setob Y., Nakazawa H. // J. Chromatogr. A. – 2008. – Vol. 1200. – P. 260–263.

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

84. Simultaneous determination of benzophenone-type UV filters in water and soil by gas chromatography–mass spectrometry / Jeon H.-K., Chungb Y., Ryua J.-C. // J. Chromatogr. A. – 2006. – Vol. 1131. – P. 192–202.

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

86. Sensitive determination of salicylate and benzophenone type UV filters in water samples using solid-phase microextraction, derivatization and gas chromatography tandem mass spectrometry / Negreira N., Rodríguez I., Ramil M., Rubi E., Cela R. // Anal. Chim. Acta. – 2009. – V. 638. – P. 36–44.

87. C12-Ag wire as solid-phase microextraction fiber for determination of benzophenone ultraviolet filters in river water. / Jian Li, Liyun Ma, Minqiong Tang, Li Xu. // J. Chromatogr. A. – 2013. – Vol. 1298. – P. 1–8.

88. Matsui F. F. Detection and Determination of Benzophenone present in Diphenylhydantoin Sodium Formulations and Drug Substance / Matsui F. F., Smith S. J. // Z. Anal. Chem. – 1975. – Vol. 275. – P. 365–367.

89. Bartos J. Colorimetric and Fluorimetric Determination of Aldehydes and Ketones / Bartos J., Pesez M. // Pure Appl. Chem. – Vol. 51, pp. 1803–1814.

90. Tomasella F.P., Zuting P., Love L.J.C. // J. Chromatogr. – 1991. – Vol. 587. – P. 325–328.

91. Simultaneous determination of oxybenzone and 2-ethylhexyl 4-methoxycinnamate in sunscreen formulations by flow injection-isodifferential derivative ultraviolet spectrometry / Chisvert A., Salvador A., Pascual-Martí M.C. // Anal. Chim. Acta. – 2001. – Vol. 428. – P. 183–190.

92. Efficient flow injection and sequential injection methods for spectrophotometric determination of oxybenzone in sunscreens based on reaction with Ni(II) / Chisvert A., Salvador A., Pascual-Martí M.C., March J.G. // Fresenius' J. Anal. Chem. – 2001. – Vol. 369. – P. 684.

93. Sequential injection spectrophotometric determination of oxybenzone in lipsticks / Salvador A., Chisvert A., Camarasa A., Pascual-Martí M.C., March J.G. // Analyst. – 2001. – Vol. 126. – P. 1462–1465.

Надійшла до редколегії 23.04.14

В. Левчик, ведучий інженер, М. Зуй, канд. хим. наук
КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

МЕТОДЫ ИЗВЛЕЧЕНИЯ, КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ БЕНЗОФЕНОНА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ

Бензофенон (БФ) и его производные используют в качестве фотостабилизаторов благодаря их способности защищать разные вещества и материалы от вредного воздействия УФ-лучей. Эти вещества входят в состав солнцезащитных косметических средств, также их добавляют в некоторые красители, эмали, пигменты, полимерные материалы для защиты от УФ-света. В результате применения лекарств, косметических средств, красителей, полимеров и других изделий дифенилкетоны могут попадать в окружающую среду и организм человека, вызывая разрушение эндокринной системы, приводя к аллергическим последствиям: раздражению кожи, боли в горле и т. д. В работе критично рассмотрены основные физико-химические свойства, токсичность, современные методы извлечения, концентрирования и определения бензофенона и его производных в объектах окружающей среды, косметических средствах, биопробах, промышленных материалах.

Ключевые слова: бензофеноны, УФ-фильтры, пробоподготовка, анализ.

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

METHODS OF SEPARATION, PRECONCENTRATION AND DETERMINATION OF BENZOPHENONE AND ITS DERIVATIVES

Destruction of the ozone layer enhances the intensity of solar radiation to the Earth and leads to impair the immune system of humans and other living organisms. Sunscreen cosmetics usage can prevent or minimize the negative effects of ultraviolet (UV) light. Benzophenone (BP) and its derivatives are widely used as chemical UV - filters that are able to protect living organisms, different substances and materials from harmful effects of direct sunlight.

Benzophenones may be found in many sunscreens and daily cosmetics: creams, lipsticks, shampoos, shower gels. Diphenylketones also are added as additives to some dyes, enamels, pigments, polymers. Some benzophenone's derivatives, for example, 2-hydroxy-4-methoxybenzophenone are used as UV stabilizers in food industry. Unsubstituted benzophenone is used in perfume industry as smell fixator.

The toxicology of diphenylketones has been studied briefly, but recent investigations shows that these compounds cause a negative impact on human health. It is known that they can be accumulated in human body, causing destruction of the endocrine system, allergic effects: swelling of the mucous membranes, sore throat, skin irritation and even skin cancer.

As a result of frequent usage of various products, benzophenones can be released into environment, especially into natural waters, soil and human body.

Due to the negative impact on living organisms, chemical UV filters are considered as emerging environmental contaminants. Content of benzophenones in different materials is regulated by Environmental Protection Agency (EPA, USA), US Food and Drug Administration (FDA), European Food Safety Authority, (EFSA), European Scientific Committee on Consumer Safety (SCCS) and allowed concentration range makes up 0.05–10.0 %. For example, concentration of benzophenone-3 in sunscreens products is up to 10% in Europe and up to 6% in the USA. The concentration of benzophenone-3 in everyday makeup can vary from 0.05 to 0.5%.

Benzophenones are usually determined by gas chromatography, gas chromatography coupled with mass spectrometry, high performance liquid chromatography with fluorescence and mass spectrometric detection. Since benzophenones exist in the environment in micro- and nanoquantities, they need to be separated and preconcentrated before analysis. There are many modern methods for sample preparation and determination of diphenylketones in various complex matrices (liquid, and solid phase extraction, different types of microextraction). In this paper the modern methods of separation, preconcentration and determination of benzophenones in various types of matrices are critically reviewed.

Key words: benzophenones, UV filters, sample preparation, analysis.

УДК 543.42: 543.635

А. Паустовська, асп., В. Сушко, студ., Г. Бойко, студ.,
Л. Зінько, канд. хім. наук, О. Запорожець, д-р хім. наук,
КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

МЕТОДИ МОЛЕКУЛЯРНОЇ СПЕКТРОСКОПІЇ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ ОКСАЛАТІВ І ТАРТРАТІВ

Систематизовані дані літератури щодо використання методів молекулярної спектроскопії для кількісного визначення оксалатів і тартратів. Показана перспективність використання таких методів для визначення згаданих аніонів у крові та сечі, а також для контролю якості лікарських препаратів і харчових продуктів, до складу яких входять ці сполуки.

Ключові слова: спектрофотометрія, люмінесценція, оксалат, тартрат.

Вступ. Оксалатна (щавлева) і тартратна (винна) кислоти відносяться до класу оксикарбонових кислот та відіграють важливу роль у біохімічних перетвореннях в живих організмах та у формуванні сполучної тканини. Так, оксалатна кислота в організмі людини утворюється як кінцевий продукт обміну серину, гліцину та гідрокси-проліну, а ззовні надходить з продуктами харчування та фармацевтичними препаратами. При концентрації вільного оксалату понад 350 мкмоль/л, оксалатна кислота проявляє мітохондріальні та нейротоксичні властивості, пошкоджуючи епітеліальну тканину нирок [1]. Також понаднормовий вміст оксалатів у крові та сечі приглушує активність дегідрогенази та карбоксилази [2]. Це призводить до розвитку широко розповсюджених захворювань, зокрема гіпероксалуриї, стеатореї, нефролітіази та утворення ниркових каменів кальцій оксалату. Діагностика цих хвороб передбачає контроль вмісту оксалатів у біорідинах.

Тартрати широко застосовуються в харчовій промисловості як харчові добавки (регулятори кислотності, згущувачі, емульгатори і консерванти) при виробництві деяких консервів, соків, столових вод та кондитерських виробів. В невеликих кількостях солі винної кислоти не є шкідливими для організму людини, проте перевищення допустимої норми (більше 30 мг на кілограм маси тіла) може нанести значну шкоду здоров'ю. Тартрати, що містяться у сечі, є потенційними інгібіторами утворення каменів у нирках [3, 4], оскільки утворюють відносно стійкі комплекси з кальцієм [5]. А ті, що містяться у крові, виступають інгібіторами кислої фосфатази [6], поява якої свідчить про утворення ракових пухлини в організмі. Визначення тартратів у біорідинах використовується задля діагностики ряду хвороб.

У фармацевтичній промисловості згадані аніони використовують як протіиони до органічного катіона, що є діючою речовиною. Практично весь введений з ліками тартрат (оксалат), на відміну від діючої речовини, виводиться з організму із сечею у незмінному вигляді, що дає можливість за вмістом аніону в біологічних рідинах досліджувати метаболізм лікарських засобів в організмі. Активний розвиток аналітичної хімії цих аніонів обумовлений зростанням інтересу щодо можливості контролю вмісту оксалату і тартрату у продуктах харчування, крові та сечі.

Метрологічні характеристики відомих методів молекулярно-спектроскопічного визначення оксалату і тартрату представлено у таблиці 1 і додатково охарактеризовано у тексті.

Молекулярно-спектроскопічні методи визначення оксалату. Оксалати утворюють з $Zr(IV)$, UO_2^{2+} , та $Fe(III)$ стійкі комплексні сполуки [5]. Утворення таких комплексів покладено в основу більшості непрямих спектрофотометричних (СФ) і люмінесцентних (ЛМ) методик визначення оксалату, в основі яких – руйнування у присутності аналіту забарвлених (люмінесціюючих) комплексів металів з органічними реагентами різних класів.

Спектрофотометрія. Руйнування оксалатом комплексу $Zr(IV)$ з хлораніловою кислотою (рН 2) покладено в основу непрямого СФ його визначення у біологіч-

них і водних об'єктах ($MB=0,3$ мкМ) [7]. Визначенню не заважають D-глюкоза та багатоатомні спирти.

Як індикаторну систему для непрямого СФ визначення слідових кількостей оксалату запропоновано комплекс $Zr(IV)$ з 3-(2,6-дибромо-4-сульфофеніл-азо)-4,5-дигідроксинафтален-2,7-дисульфатом (ДБС-А) [8]. Конкурентну реакцію проводять у 9–17 мМ HCl . Аналітичний відгук досягає максимального значення за 25 хв після додавання оксалату та залишається стабільним впродовж 12 год при 20°C. Методику апробовано при визначенні оксалатів у помідорах.

Руйнування комплексу $Zr(IV)$ з кверцетином покладено в основу простої, швидкої і надійної методики непрямого СФ визначення оксалату, що є придатною для аналізу водних розчинів [9]. Крім цього, авторами запропоновано спосіб прямого СФ визначення оксалату за зростанням світлопоглинання кверцетину, що вивільняється при проходженні аналітичної реакції.

Знебарвлення комплексу $Fe(III)$ з індол-2-карбоксилатом оксалатом (у ізоаміловому спирті) покладено в основу досить чутливої ($MB=2$ мкМ) методики непрямого екстракційно-СФ визначення останнього [10].

Руйнування комплексу UO_2^{2+} з 4-(2-піридилазо)-резорцином (рН=4,8) покладено в основу методики непрямого СФ визначення оксалату [11]. Методика вигідно відрізняється відносно високою чутливістю ($MB=6$ мкМ) та відсутністю кропіткої пробопідготовки, і запропонована для аналізу природних вод.

Цікавою є СФ методика визначення оксалату після фотохімічного руйнування його комплексу з $Fe(III)$ [12]. В результаті фотохімічного руйнування утворюється $Fe(II)$. Утворення забарвленого комплексу $Fe(II)$ з феррозином використовують для СФ детектування оксалату ($MB=3$ мкМ) у проточно-інжекційному варіанті. Методику апробовано при визначенні оксалатів у сечі з попереднім осадженням кальцію хлоридом.

Для визначення оксалату запропоновано також каталітичний модельний компонент $Mn(bis(2\text{-піридилметил})\text{-аміно-пропіонова кислота})(H_2O)_2(ClO_4)_2$ ($MnPAAP(H_2O)_2(ClO_4)_2$) [13]. Оксалат спочатку розкладають оксалооксидазою з утворенням H_2O_2 , який окиснює модельний компонент з утворенням забарвленої сполуки. Аналітичний відгук реєструють фотометрично. Така техніка виконання забезпечує специфічність методики. Перевагами такого підходу над традиційними методами є низька собівартість аналізу, простота виконання та широкий лінійний діапазон (0,002–20 мкМ) визначуваних концентрацій. До недоліків методики слід віднести довготривалу пробопідготовку та інкубування розчинів при 40–50°C. Методику вдало використано при визначенні оксалату у сечі.

Твердофазна-спектрофотометрія (ТСФ). Конкурентні реакції покладено в основу розробки ТСФ методик. Так, реакцію взаємодії $Zr(IV)$ з оксалатом у розчині та іммобілізованим на силікагелі Метилтимоловим синім (МТС-СГ) запропоновано для ТСФ і візуального тест-визначення оксалату [14]. Поглинання твердофазного реагенту зменшується пропорційно збільшенню концентрації оксалату у розчині. Перевагами розроблених методик є експресність та можливість визначення

аналіту поза межами лабораторії. Також розроблені методики характеризуються достатньою для аналізу біологічних рідин вибірковістю.

Люмінесценція. Використання ЛМ способу детектування аналітичного відгуку покладено в основу більш чутливих методик визначення оксалату, зокрема й з використанням конкурентних реакцій. Так, руйнування оксалатом ЛМ комплексу $Zr(IV)$ з 3-гідроксифлавоном у сірчанокислому середовищі покладено в основу непрямого ЛМ визначення аналіту [15]. Порівняно з аналогічними СФ, запропонована методика характеризується вищими чутливістю ($MB=0,04$ мкМ) та вибірковістю. Заважаючий вплив спостерігається з боку незначної кількості неорганічних аніонів.

Здатність оксалату вбудовуватися у координаційну сферу центрального іону з утворенням різнолігандних комплексів металів за участі органічних реагентів, що характеризуються кращими спектральними властивостями порівняно з одноріднолігандними, використовують для розробки прямих ЛМ методик визначення оксалату. Утворення різнолігандного комплексу $Zr(IV)$ з оксалатом і алізариновим червоним С (АЧС) у слабкокислому середовищі у присутності цетилпіридиній хлориду (ЦПХ) покладено в основу визначення оксалату у сечі та шпинатному листі [16]. Аналітичний відгук є максимальним у випадку використання ацетатного буферу з рН 5,0 та наступного порядку змішування реагентів: оксалат – $Zr(IV)$ – буфер – ЦПХ – АЧС.

Різнолігандний люмінесцюючий комплекс утворюється також при взаємодії Eu^{3+} з теноїлтрифторацетонатом (ТТА) у присутності оксалату при рН 6,5 у буферному розчині гексаметилентетраамін – HCl . Автори [17] використали цю аналітичну формулу при розробці прямої ЛМ методики визначення оксалату ($MB=0,6$ мкМ). Перевагами даної методики є простота у виконанні та висока вибірковість. Методику апробовано при визначенні оксалату у синтетичних зразках.

Кінетична спектрофотометрія (КСФ). Відомо, що оксалати можуть виступати каталізаторами окисно-відновних реакцій. Цю властивість було використано для розробки низки чутливих КСФ методик визначення оксалату.

Так, наприклад, каталітичний вплив оксалату на реакцію окиснення $Mn(II)$ до MnO_4^- періодатом калію покладено в основу КСФ методики визначення оксалату. [18]. Для детектування аналітичного відгуку (поглинання MnO_4^- при $\lambda=525$ нм) використано метод фіксованого часу та вимірювання тривалості індукційного періоду. Реакцію проводять при $35^\circ C$ у присутності ортофосфатної кислоти (0,015 М) і ацетату натрію (0,014 М). Для маскуванню надлишку періодату до реакційної суміші вводять натрію молибдат. Методику було апробовано при визначенні оксалату в шпинаті і сечі.

Здатність оксалату активувати каталітичні властивості $Fe(II)$ у реакції окиснення йодиду броматом покладено в основу іншої чутливої методики визначення оксалату ($MB=0,7$ мкМ) [19]. Як аналітичний відгук використовували світлопоглинання трийодиду ($\lambda_{max}=352$ нм). Методику застосовано для визначення оксалату у біологічних об'єктах.

Також оксалати здатні каталізувати реакції окиснення органічних реагентів дихроматом. Таким чином можливе чутливе визначення оксалату за зменшенням аналітичного відгуку у спектрі поглинання органічних реагентів.

Так, в основу КСФ методики визначення оксалату покладено реакцію окиснення Кристалічного фіолетового (КФ) калію дихроматом, що каталізується оксалатом, у сульфатнокислому середовищі [20]. До переваг методики слід віднести високу чутливість ($MB=0,5$ мкМ) та можливість проведення визначення при кімнатній температурі. Методику апробовано при визначенні слідових кількостей оксалату у харчових продуктах та водах.

Дещо більш чутливою є КСФ методика визначення оксалату, в основу якої покладено каталітичний ефект оксалату на реакцію окиснення Родаміну В калію дихроматом у 0,10 М сульфатній кислоті при $50^\circ C$ [21]. Межа виявлення становить 0,27 мкМ. Розроблену методику успішно апробовано при аналізі біологічних об'єктів.

Кінетична люмінесценція (КЛМ). Також каталітичний ефект оксалату на реакцію окиснення Родаміну В калію дихроматом покладено в основу потоково-інжекційного КЛМ визначення оксалату [22]. Як аналітичний відгук використовують зменшення сигналу у спектрі люмінесценції органічного реагенту. Порівняно з СФ детектуванням [21], ЛМ – дозволяє дещо розширити діапазон визначуваних концентрацій (20–978 мкМ), однак, чутливість при цьому зменшується ($MB=11$ мкМ). Методику апробовано при аналізі продуктів харчування та сечі.

Хемілюмінесценція (ХЛ). Авторами [23] запропоновано використовувати реакцію окиснення Метилового червоного (МЧ) дихроматом, що каталізується оксалатом, для проточного ХЛ визначення останнього ($MB=0,44$ мкМ). Утворений при взаємодії дихромату з МЧ $Cr(III)$ каталізує реакцію окиснення люмінолу перекисом водню. Інтенсивність ХЛ зростає пропорційно збільшенню вмісту оксалату у розчині. Методику застосовано для визначення оксалатів в овочах.

Аналогічно до [12] автори [24] пропонують ХЛ визначення оксалату після фотохімічного руйнування його комплексу з $Fe(III)$. В основі методики – ХЛ окиснення люмінолу, що каталізується утвореним в результаті фотохімічної реакції $Fe(II)$. Проточно-інжекційний ХЛ варіант методики визначення оксалату порівняно з СФ [12] характеризується ширшим робочим діапазоном концентрацій (0,09–90 мМ), однак дещо нижчою чутливістю ($MB=10$ мкМ). Запропоновано проточно-інжекційну систему з продуктивністю до 30 зразків за годину. Можливості методики продемонстровано при аналізі сечі.

Авторами [25] було створено ХЛ біосенсор для кількісного визначення оксалату у поєднанні з проточно-інжекційною системою. Склану міні-колонку наповнюють біологічним матеріалом на основі шпинату, що містить оксалаксоксидазу, а компоненти ХЛ реакції (люмінол та $Co(II)$) іммобілізують на приєднаній послідовно іонообмінній колонці. В скляній міні-колонці протікає каталітична реакція за участю оксалаксоксидази при пропусканні крізь неї розчину, що містить оксалат. Утворений продукт – H_2O_2 в іонообмінній колонці вступає у реакцію з люмінолом, яку каталізує $Co(II)$. Як аналітичний відгук використовують генерований ХЛ сигнал. Час аналізу становить 2 хв. Аналітичний відгук залишається стабільним впродовж 300 вимірювань.

Молекулярно-спектроскопічні методи визначення тартрату. Спектрофотометрія. Автори [12] пропонують визначати тартрат за аналогічним до оксалату принципом. А саме після фотохімічного руйнування комплексу $Fe(III)$ з тартратом. До реакційної суміші вводять феррозин, який утворює забарвлений комплекс з утвореним в результаті фотохімічної реакції $Fe(II)$. МВ при СФ реєстрації сигналу із застосуванням потоково-інжекційної системи становить 0,3 мкМ. Продуктивність – до 40 зразків за годину. Методику апробовано при визначенні тартратів у фармпрепараті.

Тартрати здатні утворювати з органічними реагентами забарвлені сполуки. В основу методики прямого СФ визначення тартрату покладено реакцію утворення забарвленої сполуки при взаємодії аналіту з β -нафтолом у концентрованій сульфатній кислоті (90%) [26]. У спектрах поглинання забарвленого продукту спостерігається два максимуми, інтенсивність та положення яких залежить від концентрації тартрату та β -нафтолу. Визначенню тартрату за даною методикою заважають нітрати, оскільки у присутності сульфатної

кислоти вони викликають обвуглення реагенту, та ацетон, оскільки він взаємодіє з тарtratом. Дана методика є досить чутливою (діапазон визначуваних концентрацій 0,02-0,20 мкМ), проте не є вибірковою. Визначенню тарtratу заважають бензойна, лимонна, щавлева кислоти, Cu(II) та Fe(III)), що також утворюють з β -нафтолом забарвлені сполуки.

Проточно-інжекційне СФ визначення тарtratу базується на утворенні забарвленого продукту при взаємодії аналіту з ванадатом натрію [27]. Дана методика характеризується експресністю, малими витратами реагентів та мінімальним втручанням оператора. До недоліків слід віднести низьку чутливість (20 мМ). Розроблену методику запропоновано для визначення винної кислоти у винах.

В основу методики визначення тарtratу з використанням методу диференційної СФ покладено реакцію між тарtratом та хлораніловою кислотою [28]. Дана методика є недостатньо чутливою для аналізу біорідин чи фармацевтичних препаратів (МВ=1,4 мМ), але придатна для аналізу харчових продуктів. Методику успішно апробовано при визначенні тарtratу у розпушувачі тіста.

В основі СФ методики визначення тарtratу лежить реакція окиснення аналіту періодатом. Як аналітичний відгук використовують оптичну густину розчину в максимумі поглинання йодату, що є продуктом аналітичної реакції [29]. Надлишок періодату маскують додаванням натрію молібдату при рН 2. Розроблена методика дає можливість визначати мікрокількості тарtratу (0,03–0,50 мкМ) у присутності значного надлишку цитратів, оскільки для солей лимонної кислоти дана реакція відбувається за інших оптимальних умов. Аналітичний відгук стабілізується за 1 годину при незначному нагріванні реакційної суміші (до 50°C).

Хемілюмінесценція. Реакцію окиснення тарtratу періодатом покладено також в основу методики ХЛ ви-

значення тарtratу у варіанті зупиненого струменю [30]. Однак, реакцію за цією методикою рекомендують проводити при 25°C та впродовж 30 хв. Залишок періодату вступає у ХЛ реакцію з люмінолом, яка інгібується у присутності комплексу Mn(II) з триетаноламіном. Дана методика характеризується досить широким діапазоном визначуваних концентрацій (1,0–50 мкМ), але поступається СФ методиці [29] за чутливістю (МВ=0,12 мкМ). Методику запропоновано застосовувати при аналізі фармпрепаратів.

В основу іншої ХЛ методики визначення тарtratу покладено реакцію між тарtratом та Ce(IV) у присутності комплексу рутенію з біпіридилом Ru(bipy)₃²⁺ [31]. Продукт окиснення тарtratу з Ce(IV) взаємодіє з Ru(bipy)₃²⁺, що супроводжується появою ХЛ. МВ становить 0,27 мкМ. Діапазон визначуваних концентрацій тарtratу – 1,3–370 мкМ. Методику вдало застосовано для визначення тарtratу у сироватці крові людини.

Існують ЛМ та ХЛ методики визначення не безпосередньо тарtratу, а фармпрепарату, до складу якого входить зазначений аніон, зокрема метопрололу тарtrat [32] та платифіліну тарtrat [33].

Сенсибілізація у присутності метопрололу тарtratу ХЛ випромінювання, виникає у реакції сульфату з Ce(IV) у кислому середовищі, що покладено в основу розробки проточно-інжекційної ХЛ методики визначення препарату у таблетках та сечі [32].

Люмінесценція. Методика чутливого визначення платифіліну тарtratу базується на застосуванні сенсибілізації люмінесценції комплексу Eu(III) з похідними фторвмісних амідів гідроксигінолінкарбонової кислоти [33]. Платифіліну тарtrat викликає сенсибілізацію. Методика дає можливість визначати платифіліну тарtrat без відділення його від біоматриці.

Таблиця 1

Порівняння молекулярно-спектроскопічних методик визначення оксалату і тарtratу

Метод визначення	Індикаторна система	Діапазон визначуваних концентрацій, мкМ	МВ, мкМ	Об'єкт аналізу	Література
Визначення оксалату					
СФ	Zr(IV), хлоранілова кислота	1–80	0,3	вода	[7]
	Zr(IV), ДБС-А	9,0–50·10 ²	8	харчові продукти	[8]
	Zr(IV), кверцетин	0–5	2	вода	[9]
	UO ₂ ²⁺ , ПАР	0–33	6	розчин оксалату	[10]
	Fe(II), індол-2-карбоксилат	10–67	2	розчин оксалату	[11]
	Fe(II), феррозин	5,0–100	3	сеча	[12]
	MnПАП(H ₂ O) ₂ (ClO ₄) ₂ , H ₂ O ₂	2,0–20·10 ³	2	сеча	[13]
ТСФ	Zr(IV), МТС-СГ	22–100	14	біорідини	[14]
ЛМ	Zr(IV), 3-гідроксифлавіон	0,04–0,9	0,04	вода	[15]
	Zr(IV), АЧС	93–1100	50	біорідини, овочі	[16]
	Eu(III), ТТА	1–8	0,6	синтетичні зразки	[17]
КСФ	Mn(II), KIO ₄	0,6–19	0,3	сеча	[18]
	I ⁻ , BrO ₄ ⁻ , Fe(II)	0,9–63	0,7	біорідини	[19]
	KФ, K ₂ Cr ₂ O ₇	2,5–70	0,5	харчові продукти	[20]
	Родамін В, K ₂ Cr ₂ O ₇	4,0–67	0,27	біорідини	[21]
КЛМ	Родамін В, K ₂ Cr ₂ O ₇	20–978	11	харчові продукти	[22]
ХЛ	МЧ, K ₂ Cr ₂ O ₇ , люмінол	2,7–90	0,44	овочі	[23]
	люмінол, Fe(II)	90–90·10 ³	10	сеча	[24]
	люмінол, H ₂ O ₂ , K ₂ Cr ₂ O ₇	0,6–100	0,2	розчин оксалату	[25]
Визначення тарtratу					
СФ	Fe(II), феррозин	1–20	0,3	фармпрепарати	[12]
	β -нафтол	0,02–0,20	Не вказано	робочі розчини	[26]
	Na ₂ VO ₄	(34–66)·10 ³	2,0·10 ⁴	вина	[27]
	Хлоранілова кислота	Не вказано	1,4·10 ³	харчові продукти	[28]
	IO ₄ ⁻	0,03–0,50	Не вказано	суміш тарtratу і цитрату	[29]
ХЛ	IO ₄ ⁻	1,0–50	0,12	фармпрепарати	[30]
	Ce(IV), Ru(bipy) ₃ ²⁺	1,3–370	0,27	сироватка крові	[31]
	Ce(IV), SO ₃ ²⁻	0,015–7,3	0,73	метопрололу тарtrat, сеча	[32]
ЛМ	Eu(III), похідне фторвмісного амиду гідроксигінолінкарбонової кислоти	4–60	1,74	платифіліну тарtrat	[33]

Наявність значної кількості даних літератури, що присвячені розробкам молекулярно-спектроскопічних методик визначення оксалату і тартрату, доводить актуальність проблеми детектування вмісту аналітів у зразках різного типу. Відомі СФ методи є класичними для визначення аніонів, однак їх чутливості не завжди достатньо для аналізу біоб'єктів. Високою чутливістю характеризуються кінетичні методи визначення оксалатів і тартратів [18–25, 30–32]. Однак, їх застосування обмежено через недостатню вибірковість і складність пробопідготовки.

Існує незначна кількість чутливих методів люмінесцентного визначення аніонів [16, 17, 18, 33]. Вони базуються на сенсibiliзації люмінесценції металів з органічними реагентами у присутності визначуваного аніону. Такі методики вигідно відрізняються простотою процедури аналізу при доступності та відносно невисокій вартості обладнання. Розробка нових підходів до люмінесцентного визначення оксалатів і тартратів є актуальним завданням сучасної аналітичної хімії аніонів.

Список використаних джерел

- Scheid C. Oxalate toxicity in LLC-PK1 cells, a line of renal epithelial cells / C. Scheid, H. Koul, W. A. Hill // *J. Urol.* – 1996. – Vol. 155. – P. 1112–1116.
- Hodgkinson A. Oxalic Acid in Biology and Medicine / A. Hodgkinson. – New York: Academic Press, 1977. – 421 p.
- Sur B. K. Future of tamarind and tartrate in preventing recurrence of renal calculi / Sur B. K., H. N. Pandey, S. Deshpande, R. Pahwa, E. K. Singh, Tarachandra // *Urolithiasis: clinical and basic research.* – New York: Plenum Press, 1981. – P. 333–336.
- Hallison P. C. The additive effects of magnesium and tartrate upon inhibition of calcium oxalate crystal formation in whole urine / P. C. Hallison, G. A. Rose // *Urolithiasis and related clinical research.* – New York: Plenum Press, 1985. – P. 847–850.
- Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии / Ю.Ю. Лурье. – М.: Химия, 1971. – 453 с.
- LaCount M. W. Structural origins of L(+)-tartrate inhibition of human prostatic acid phosphatase / M. W. LaCount, G. Handy, L. Lebioda // *J. Biol. Chem.* – 1998. – Vol. 273, № 46. – P. 30406–30409.
- Dona A-M. Analytical applications of oxocarbons. Part 3. Specific spectrophotometric determination of oxalic acid by dissociation of the zirconium(IV)-chloranilate complex / A-M. Dona, J-F. Verchère // *Analyst.* – 1991. – Vol. 116, № 5. – P. 533–536.
- Zhai Q-Z. Determination of trace amount of oxalic acid with zirconium (IV)-(DBS-arsenazo) by spectrophotometry / Q-Z. Zhai // *Spectrochim. Acta, Part A.* – 2008, № 71. – P. 332–335.
- Allan A.L. Spectrophotometric determination of oxalate in aqueous solution / A.L. Allan, B.S. Fernández Band, E. Rubio // *Microchem. J.* – 1986. – Vol. 34, № 1. – P. 51–55.
- Román Ceba M. Spectrophotometric determination of anions by reextraction through the exchange of ligands: The determination of traces of oxalate using ferric indol-2-carboxylate in isoamyl alcohol / M. Román Ceba, J.A. Muñoz Leyva, F. Vinagre Jara // *Microchem. J.* – 1980. – Vol. 25, № 4. – P. 443–457.
- Neas R. E. Indirect spectrophotometric determination of oxalate using uranium and 4-(2-pyridylazo)resorcinol / E. R. Neas, J. C. Guyon // *Analyt. Chem.* – 1972. – Vol. 44, № 4. – P. 799–805.
- Pérez-Ruiz T. Flow-Injection Spectrophotometric Determination of Oxalate, Citrate and Tartrate Based on Photochemical Reactions / T. Pérez-Ruiz, C. M. Lozano, V. Tomás // *Analyt. Lett.* – 1998. – Vol. 31, № 8. – P. 1413–1427.
- Zuo G. A novel urinary oxalate determination method via a catalase model compound with oxalate oxidase / G. Zuo, X. Jiang, H. Liub, J. Zhang // *Analyt. Methods.* – 2010, № 3. – P. 254–258.
- Zaporozhets O. A. Determination of fluoride and oxalate using the indicator reaction of Zr(IV) with methylthymol blue adsorbed on silica gel / O. A. Zaporozhets, L. Ye. Tsyukalo // *Analyt. Chim. Acta.* – 2007. – Vol. 597, № 1. – P. 171–177.
- Britton D. A. Fluorimetric determination of oxalate ion / D. A. Britton, J. C. Guyon // *Analyt. Chim. Acta.* – 1969. – Vol. 44, № 2. – P. 397–401.
- Munoz J. A. Effect of cationic micelles on the formation of the complex oxalate-Alizarin Red S-Zr(IV). Application to the sensitive fluorescence determination of oxalate ion / J. A. Munoz, A. M. G. Campana, F. A. Barrero // *Talanta.* – 1998. – Vol. 47. – P. 387–399.
- Cha K. W. Spectrofluorimetric determination of oxalate based on its ternary complex between Eu^{3+} and thenoyltrifluoroacetone / K. W. Cha, H. Z. Huang, H. C. Choi // *Bull. Korean Chem. Soc.* – 2002. – Vol. 23, № 10. – P. 1456–1458.
- Hassouna M.E.M. Determination of oxalate based on its enhancing effect on the oxidation of Mn(II) by periodate / M.E.M. Hassouna, S.A.A. Elsuccary // *Talanta.* – 2002. – Vol. 56, № 1. – P. 193.
- Chamjangali M. A. Kinetic spectrophotometric method for the determination of trace amounts of oxalate by an activation effect / M. A. Chamjangali, V. Keley, G. Bagherian // *Analyt. Sci.* – 2006, № 2. – P. 333–336.
- Chamjangali M. A. Determination of trace amounts of oxalate in vegetable and water samples using a new kinetic-catalytic reaction system / M. A. Chamjangali, L. Sharif-Razavian, M. Yousefi, A. H. Amin // *Spectrochim. Acta, Part A.* – 2009, № 73. – P. 112–116.
- Zhai Q-Z. Catalytic kinetic spectrophotometry for the determination of trace amount of oxalic acid in biological samples with oxalic acid-rhodamine B-potassium dichromate system / Q-Z. Zhai, X-X. Zhang, Q-Z. Liu // *Spectrochim. Acta, Part A.* – 2006, № 65. – P. 1–4.
- Pérez-Ruiz T. Flow injection spectrofluorimetric determination of oxalate based on its enhancing effect on the oxidation of Rhodamine B by dichromate / T. Pérez-Ruiz, C. Martínez-Lozano, V. Tomás, R. Casajús // *Analyst.* – 1995. – Vol. 120, № 8. – P. 2111–2114.
- Pérez-Ruiz T. Chemiluminescent determination of oxalate based on its enhancing effect on the oxidation of methyl red by dichromate / T. Pérez-Ruiz, C. Martínez-Lozano, V. Tomás, J. Fenoll // *Analyt. Chim. Acta.* – 2005. – Vol. 552, № 1-2. – P. 147–151.
- Pérez-Ruiz T. Flow-injection determination of oxalate by a photoinduced chemiluminescent reaction / T. Pérez-Ruiz, C. Martínez-Lozano, A. Sanz, O. Val // *Analyt. Chim. Acta.* – 1993. – Vol. 284, № 1. – P. 173–179.
- Qin W. Plant tissue-based chemiluminescence flow biosensor for oxalate / W. Qin, Z. Zhang, Y. Peng, B. Li // *Anal. Commun.* – 1999. – Vol. 36. – P. 337–339.
- Chistian G. D. Spectrophotometric determination of tartronic acid with β -naphthol / G. D. Chistian // *Talanta.* – 1969. – Vol. 16. – P. 255–261.
- Silva H. A. D. F. O. Optimization of flow-injection analysis system for tartaric acid determination in wines / H. A. D. F. O. Silva, L. M. B. C. Alvares-Riberio // *Talanta.* – 2002. – Vol. 58. – P. 1311–1318.
- Arnold R. Differential spectrophotometric determination of tartrate with chloranilic acid / R. Arnold, Jr. Johnson // *Analyt. Chim. Acta.* – 1965. – Vol. 33. – P. 397–402.
- Nisli G. Spectrophotometric determination of tartrate in presence of citrate / G. Nisli, A. Townsend // *Talanta.* – 1968. – Vol. 15. – P. 1480–1483.
- Gaikwad A. Sensitive determination of periodate and tartaric acid by stopped-flow chemiluminescence spectrometry / A. Gaikwad, M. Silva, D. Pérez-Bendito // *Analyst.* – 1994. – Vol. 119. – P. 1819–1824.
- Li X. Development of chemiluminescence method for the simultaneous determination of pyruvic and tartaric acids in human serum based upon their reaction with cerium (IV) in the presence of ruteniumtrispyridine / X. Li, L. Ling, Z. He, G. Song, S. Lu, L. Yuan, Y. Zeng // *Microchem. J.* – 2000. – Vol. 64. – P. 9–13.
- Liu H. Fang. Determination of metoprolol tartrate in tablets and human urine using flow-injection chemiluminescence method / H. Liu, J. Ren, Y. Hao, H. Ding, P. He, Yu. Fang // *J. Pharm. Biomed. Anal.* – 2006. – Vol. 42. – P. 384–388.
- Александрова Д. И. Определение лекарственных препаратов – солей органических оснований – по влиянию их анионов на люминесценцию комплексов лантанидов / Д. И. Александрова, А. В. Егорова, Ю. В. Скрипинец, В. П. Антонович, И. В. Украинец // *Журн. аналит. химии.* – 2009. – Т. 64, № 7. – С. 724–732.

Надійшла до редколегії 07.07.14

А. Паустовская, аспирант, В. Сушко, студ., Г. Бойко, студ., Л. Зинько, канд. хим. наук, О. Запорожец, д-р хим. наук, КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

МЕТОДЫ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОКСАЛАТОВ И ТАРТРАТОВ

Систематизированы данные литературы об использовании методов молекулярной спектроскопии для количественного определения оксалатов и тартратов. Показана перспективность использования таких методов для определения упомянутых анионов в крови и моче, а также для контроля качества лекарственных препаратов и пищевых продуктов, в состав которых входят оксалаты и тартраты.

Ключевые слова: спектрофотометрия, люминесценция, оксалат, тартрат.

A. Paustovska, PhD student, V. Sushko, student, G. Boiko, student,
L. Zinko, PhD, O. Zaporozhets, Professor,
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

THE METHODS OF MOLECULAR SPECTROSCOPY FOR OXALATE AND TARTRATE DETERMINATION

Reviews about molecular spectroscopy methods of oxalate and tartrate determination have been systematized. The special attention have been paid to the spectrophotometry techniques, which based on both competitive and redox reactions, and luminescence, including chemiluminescence. Spectrophotometric techniques earlier proposed for tartrate and oxalate determination were shown to be of low sensitivity and unsuitability for body fluids analysis. Kinetic techniques were found to be more sensitive, but the procedures are time-consuming. Luminescent techniques for the anions determination are as sensitive as the kinetic ones, and characterized with sufficient selectivity. Spectroscopic methods have been shown to be perspective for the anions above determination in blood and urine in order to diagnosis diseases and to carry out therapeutic drug monitoring. Moreover, the methods proposed were proved to be useful for quality control testing of drugs and food products, containing oxalate and tartrate.

Keywords: spectrophotometry, luminescence, oxalate, tartrate.

УДК 543.645.9+543.062

Ю. Цирульнева, інж.,
О. Запорожець, д-р хім. наук
КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

СУЧАСНІ МЕТОДИ ВИЗНАЧЕННЯ ДІУРЕТИКІВ У ФАРМАЦЕВТИЧНИХ ТА БІОЛОГІЧНИХ ОБ'ЄКТАХ

Проведено аналіз даних літератури щодо сучасних методів визначення і виявлення діуретиків у фармацевтичних препаратах та біологічних рідинах. Показано, що до найбільш розповсюджених відносяться хроматографічні та спектроскопічні, зокрема люмінесцентні, методи. Складність біологічних матриць та низький вміст діуретиків передбачає проведення стадії попереднього концентрування аналітів та їх відокремлення від компонентів матриці.

Ключові слова: хроматографічні методи, спектроскопічні методи, діуретики.

Вступ. Діуретики широко використовуються у клінічній практиці для лікування гіпертензії та різних видів набряків [1], а також для корекції кислотного-лужного балансу та для лікування інтоксикацій та деяких уражень [2]. Ці речовини зазвичай збільшують об'єм сечі, що виробляється, та посилюють виведення електролітів та води разом із сечею як результат порушення транспорту іонів у нирках.

Спортсмени приймають діуретики з декількох причин: для зменшення маси тіла з метою кваліфікації у меншій ваговій категорії, для зниження концентрації інших заборонених речовин з метою уникнення допінг-позитивних результатів та для подолання утримування рідини, спричиненого використанням анаболічних стероїдів [3]. Наведені причини застосування діуретиків у спорті пов'язані з їхньою здатністю збільшувати об'єм сечі, що виділяється організмом, або збільшувати рН сечі [4] (наприклад, інгібіторами карбоангідрази), що призводить до зменшення екскреції лужних допінгових агентів, таких як мемфентермін, фентермін та амфетамін [5]. Концентрація цих речовин стає меншою за межу виявлення в рутинному аналізі. Більш того, довший період напівжиття в організмі викликає збільшення метаболізму деяких сполук. Високоєфективні діуретики типу фуросеміду та буметаніду не проявляють таких властивостей. Встановлено, що хоча деякі діуретики піддаються високому ступеню метаболізму, більшість з них виводяться із сечею у незмінному вигляді. Наприклад, не зазнають метаболізму 99% ацетазоламід а і 4-12% тріамтерена [6].

Застосування діуретиків спортсменами заборонено згідно із Всесвітньою Анти-Допінговою Агенцією [7]. Регламентована Межа Детектування діуретиків складає 250 нг/мл [8]. Надмірне неконтрольоване прийняття діуретиків може призвести до серйозних проблем в організмі [9].

Діуретики належать до різних класів хімічних сполук. Вони значно різняться між собою як за молекулярною структурою, так і за фізико-хімічними властивостями. До основних діуретиків належать калійзберігаючі діуретики, наприклад, амілорид, тріамтерен, до нейтральних - антагоністи альдостерону, такі як канренон, спіронолактон, до слабкокислотних - інгібітори карбоангідрази, наприклад, ацетазоламід, тіазидні похідні та ті, що належать до них, наприклад, хлорталідон, а до сильнокислотних діуретиків - петлеві діуретики типу фуросеміду

та етакринної кислоти [2]. В основу класифікації було покладено тип функціональних груп у молекулі, а також значення pK_a [10]. Основні характеристики найбільш уживаних діуретиків наведено у табл. 1.

Амілорид (3,5-діаміно-6-хлоро-N-(діамінометил)-піразин-2-карбоксамід) та тріамтерен (6-фенілптерідін-2,4,7-триамін) є калійзберігаючими діуретиками. Найчастіше вони застосовуються для лікування гіпертензії та хронічної серцевої недостатності, а також у комбінації з іншими діуретиками для коригування балансу електролітів. Механізм дії цих діуретиків включає блокування епітеліального натрієвого каналу та інгібування реабсорбції натрію. Амілорид та тріамтерен збільшують кількість солі та води, які нирки виводять разом з сечею. Збільшуючи кількість води, що виводиться з крові, вони таким чином спричиняють зниження тиску. Ці діуретики можуть викликати гіперкалемію або ацидоз.

Буметанід (3-бутиламіно-4-фенокси-5-сульфамойл-бензойна кислота) застосовується для лікування серцевої та ниркової нездатності та набряків легень і мозку [11]. Він спричинює екскрецію натрію, калію, магнію та кальцію та подавляє транспорт хлоридів та реабсорбцію натрію у висхідній петлі Генле та проксимальному каналі. Фуросемід (5-(аміносальфоніл)-4-хлоро-2-[(2-фуранілметил)аміно]бензойна кислота) широко використовується при лікуванні хронічної серцевої недостатності [12] та цирозу печінки [13]. Фуросемід блокує натрієво-хлоридний транспорт у висхідній петлі Генле та спричинює збільшення кількості води та виснаження електролітів. Буметанід у 40 разів ефективніший за фуросемід.

Тіазидні діуретики, такі як хлортіазид, гідрохлортіазид та бендрофлюметіазид, та ті, що до них належать (хлорталідон та метолазон), рекомендовано до застосування при лікуванні гіпертонії та хронічної серцевої недостатності [14]. Вони діють у дистальному звивистому каналці, частині нефрону у нирці, де подавляють натрієво-хлоридний транспорт. У результаті вода виділяється разом із сечею замість того, щоб абсорбуватися у кров [15]. Постійне лікування тіазидними діуретиками спричинює зменшення кров'яного тиску шляхом зниження периферійного опору (тобто розширення кровоносних судин). Механізм цього ефекту точно не відомий, проте він може включати пряму судинорозширювальну дію шляхом інгібування карбоангідрази [16] або десенсибілізації гладком'язових клітин судин внаслідок підвищення міжклітинного кальцію, спричинене норадреналіном [17].

Таблиця 1

Основні характеристики діуретиків [2]

№	Клас	Назва	Структура	pK _a	
				pK _{a1}	pK _{a2}
1	Петлеві	Фуросемід		3.9	-
2		Буметанід		1.4	3.7
3		Пробенецид		3,4	-
4		Етакринна кислота		3,5	-
5	Тіазидні	Бендрофлюметіазид		8.5	-
6		Хлортіазид		6.7	9.5
7		Гідрохлортіазид		7.9	9.2
8		Трихлорметіазид		8.6	-
9		Хлорталідон		9,4	-
10		Метолазон		9,7	-
11	Калійзберігаючі	Амілорид		8.7	-
12		Тріамтерен		6.2	-
13	Інгібітори карбоангідази	Ацетазоламід		7,4	9,1

Ацетазоламід як інгібітор карбоангідази, застосовують у хворих, що страждають на глаукому, епілепти-

чні напади, ідіопатичну внутрішньочерепну гіпертензію, висотну хворобу та періодичний параліч. Механізм дії

цього діуретику полягає у зниженні реабсорбції бікарбонату в нирках, що призводить до підлужування сечі та до зменшення можливості обміну іонів водню, які у свою чергу потрапляють до крові, спричинюючи метаболічний ацидоз [18].

Отже, надмірне споживання та неправильне припинення діуретиків може спричинити появу негативних побічних дій, тому важливо контролювати їхній прийом. Крім того, аналітичний контроль зразків сечі на вміст малих кількостей допінгу потребує застосування виключно чутливих та вибіркового методів їх визначення.

Найбільш поширеними методами визначення діуретиків є газова та вискоефективна рідинна хроматографія. Саме такі методи забезпечують проведення визначення з необхідним рівнем достовірності і селективності. Проте такий аналіз у більшості випадків можливий лише після попереднього концентрування аналітів методами твердофазної або рідинно-рідинної екстракції. Окрім того, тривалість та застосування складного та дорогого обладнання ускладнює їх систематичне використання.

Іншими високоселективними методами визначення є спектроскопічні методи, зокрема спектрофотометричні та люмінесцентні методи, які добре зарекомендували себе при визначенні біоактивних речовин у водних розчинах. Складні біологічні матриці, такі як сеча та кров, вимагають проведення попереднього відокремлення аналітів.

Для визначення фуросеміду та буметаніду в лікарських препаратах широке застосування здобули титриметрія [19]. Складність визначення діуретиків титриметричними методами полягає в їхній нерозчинності у воді. Проте було доведено доцільність використання мицелярних розчинів ПАР для титрування органічних кислот помірної гідрофобності. До того ж, криві титрування фуросеміду в ПАР мають яскраво виражені перегиби. У роботі [19] було запропоновано спосіб визначення фуросеміду методом рН-метричного титрування з використанням в якості середовища водно-мицелярного розчину додецилпіридиній хлориду. Метод характеризується задовільною правильністю та відтворюваністю. Застосування кольорових індикаторів для встановлення точки еквівалентності покращує точність аналізу. Неможливість застосування розробленої методики в сечі та для визначення малих концентрацій обмежує її використання в клінічному аналізі.

Більш чутливими методами є спектрофотометричні [20-23], спектрофлуориметричні методи [24-25] та капілярний електрофорез [26-29]. Тріамтерен, амilorид та тіазидні діуретики також визначають методами хемометрії [30], хемілюмінесцентними [31-36], потенціометричними методами [37] та методом капілярного електрофорезу [38]. Хемілюмінесцентні методи знайшли широке розповсюдження через високу селективність і чутливість та легкість автоматизації вимірювання.

Для визначення тіазидних похідних найчастіше використовують хемілюмінесцентну реакцію Ce(IV) з родаміном 6G. Наприклад, у роботі [34] запропоновано метод визначення гідрохлортіазиду в таблетках, що базується на зміні інтенсивності хемілюмінесценції у реакції діуретику з Ce(IV) та родаміном 6G у сульфатній кислоті. Визначенню не заважають інші компоненти таблетки (манітол, лактоза, стеарат магнію тощо) та амilorид і лізіноприл.

В основу хемілюмінесцентного методу визначення гідрохлортіазиду та фуросеміду у фармацевтичних препаратах [33] покладено хемілюмінесцентну реакцію діуретику з Ce(IV) та рутеній (II)-тріс(батофентролін-дисульфатом) (RuBPS). Встановлено, що хемілюмінесценція гідрохлортіазиду більш чутлива, але повільніша за фуросемід. Метод характеризується ширшим діапазоном лінійності градуального графіку та високою чут-

ливістю, проте він є недостатньо селективним, що ускладнює визначення цих діуретиків у суміші з іншими.

Перспективним є розвиток часороздільної хемілюмінесцентний метод визначення гідрофлуметіазиду у фармпрепаратах, що базується на реакції Ce(IV) з родаміном 6G у кислому середовищі. Найбільша інтенсивність випромінювання спостерігається через 1,8 с після початку реакції, потім повільно спадає. Пропонується розрахунок концентрації діуретику залежно від інтенсивності сигналу та площі його піку. Аналогічний метод для визначення гідрохлортіазиду запропоновано в роботі [35]. Найбільша інтенсивність випромінювання досягається через 1,5 с після змішування компонентів. Методика характеризується недостатньою чутливістю, вибірковістю та значним підвищенням швидкості реакції в присутності супутніх речовин у препараті (каптоприлу, тіопропіну).

У роботі [32] тіазидні діуретики (індапамід, метолазон, гідрофлуметіазид, хлорталідон, бендрофлуметіазид) визначають у таблетках методом онлайнової фотохімічної деградації у сильнокислому середовищі з наступним хемілюмінесцентним визначенням фотофрагментів за допомогою Ce(IV) з родаміном 6G. Також була розроблена методика визначення гідрохлортіазиду та фуросеміду в таблетках [33] із застосуванням хемілюмінесцентної реакції тріс-(4,7-дифеніл-1,10-фенантролін-дисульфат) рутенію (II) (RuBPS)- Ce(IV) .

Хемілюмінесцентні методи характеризуються високою чутливістю, але недостатньою вибірковістю, тому їх не застосовують для аналізу біологічних рідин. Високий вплив компонентів матриці є обмеженням, оскільки передбачає попереднє відокремлення аналітів.

Хроматографічні методи. Хроматографічні методи найчастіше використовуються при аналізі суміші діуретиків. Перевагами їх застосування є проведення багатокомпонентного аналізу, висока чутливість та специфічність аналізу. За допомогою якісного скринінгового аналізу можливо визначати всі ці групи препаратів у біологічних рідинах, оскільки умови вилучення та інструментального аналізу є компромісними для аналітів різного типу. Згідно вимог ВАДА, єдиними методами для визначення діуретиків у біологічних рідинах є газова або рідинна хроматографія з мас-спектрометричним детектуванням. Найчастіше для визначення діуретиків як непорівнянних субстанцій застосовують вискоефективну рідинну хроматографію з різними типами пробопідготовки.

Так, у роботі [39] було запропоновано метод рідинної хроматографії діуретиків на неполярній колонці з тандемним мас-детектуванням. Було проведено порівняння двох типів пробопідготовки. Одна з них включала проведення рідинно-рідинної екстракції етилатом з випаровуванням органічного шару і розчиненням сухого залишку в рухомій фазі (метанол-вода). Невисокі ступені вилучення спостерігалися для діуретиків, що утворюють цвіттер-іони. Проте висока ефективність іонізації та відносно низьке подавлення іонів дали змогу досягти задовільної вибіркової. Введення нерозбавленого зразку спричинювало зсуви у часах утримування кислотних та основних діуретиків, лише слабкокислі та нейтральні сполуки не зазнавали змін. Розбавлення зразку не завжди сприяє уникненню зсуву, тому в якості іон-паруючого агенту додавали трифтороцтову кислоту. За цих умов досягається більша відтворюваність результатів, але збільшується подавлення іонів речовин, що реєструються в режимі негативної іонізації. Зниження чутливості через подавлення іонізації біологічною матрицею виявлено також у роботах [40-41]. Розділення діуретиків на колонці ускладнюється їхньою різною полярністю. Складність інтерпретації піків на хроматограмі та їхня розмитість обмежує застосування рідинної хроматографії в рутинному аналізі.

З метою позбавлення матриці і переведення діуретиків в органічну фазу найчастіше застосовують рідинно-рідинну екстракцію. Наприклад, у роботі [42] запропоновано проводити екстракцію при pH 5 етилацетатом із застосуванням фосфатного буферу з pH 8 для очищення органічної фази. Ступінь вилучення становить 50-90%, проте кислотні діуретики майже не вилучаються. Якщо одночасно необхідно визначати кислотні, нейтральні та основні діуретики, використовують дві окремі рідинно-рідинні екстракції в лужному середовищі та в кислому з подальшим об'єднанням екстрактів.

Рідинна хроматографія в ряді випадків дає можливість досягти низьких меж виявлення при скороченні часу аналізу. У роботі [43] пробопідготовка включала доведення pH до 9,5, рідинно-рідинну екстракцію етилацетатом, випаровування розчинника та розчинення сухого залишку у рухомій фазі (вода/ацетонітрил 90/10). Високі інтенсивності сигналів, одержані в позитивному режимі іонізації для більшості аналітів, можуть бути пояснені розкладом рухомої фази та наявністю у діуретиків функціональних груп з високою спорідненістю до протону.

Через відносно високу вартість аналізу та обладнання рідинну хроматографію з мас-детектуванням для кількісного визначення діуретиків у біологічних рідинах та для скринінгу. Газова хроматографія з мас-детектуванням (ГХ-МС) застосовується для багатокомпонентного, вибіркового та чутливого виявлення діуретиків у сечі та демонструє кращі результати при проведенні процедури підтвердження. Оскільки діуретики належать до непереховуваних субстанцій, що вимагає встановлення лише їх присутності у пробі, то ГХ-МС є більш доцільним методом для цього. Окрім того, згідно вимог ВАДА, оптимальним методом для підтвердження наявності діуретиків є метод, відмінний від методу скринінгу.

Якісне виявлення компонентів у зразку сечі здійснюється за їхніми мас-спектрами та часами виходу. Метод дає можливість здійснювати якісний аналіз діуретиків, що не розділяються хроматографічно. Якщо дві речовини мають близький час утримування та їхні мас-спектри накладаються, то зазвичай будують мас-хроматограми за іонами, що мають найбільшу інтенсивність. Для підвищення надійності якісного аналізу мас-хроматограми будують не за одним, а за двома-трьома характеристичними для даної сполуки іонами.

Коли основною задачею аналізу є якісне виявлення ультрамікрокомпонентів, для підвищення чутливості аналізу застосовують техніку мас-фрагментографії або моніторингу за заданими іонами (SIM, Selected Ion Monitoring). У цьому випадку мас-спектрометр сканує не весь діапазон мас, а налаштовується на реєстрацію іонів із заданим співвідношенням m/z . Одночасно реєструється не більше 2-4 іонів упродовж вузького інтервалу часу, оскільки час виходу компонентів відомий. Виграш у чутливості супроводжується програвом в інформативності та надійності методу. Оскільки весь діапазон мас не сканується, то повний мас-спектр не реєструється, а саме він є унікальною характеристикою речовини. Для підвищення надійності методу застосовують мас-фрагментографію високого розділення або тандему мас-спектрометрію [44].

ГХ-МС метод, який включає двостадійну рідинно-рідинну екстракцію та дериватизацію, було запропоновано для кількісного визначення 16 діуретиків [45]. У роботі було проаналізовано три типи пробопідготовки. Перші два типи відрізняються способом перемішування розчинів та включають двостадійну екстракцію: при pH 10,0 та при pH 3,5 з подальшою рідинно-рідинною екстракцією метиленхлоридом/ізопропанолом 85/15. Третій тип пробопідготовки сечі передбачає проведення вилу-

чення діуретиків з підкисленого до pH 5 розчину на сорбенті Varian ABS ELUT Nexus. Сорбент промивають водою, аналіти елюють метанолом. Лише перший тип пробопідготовки з перемішуванням на вортексі забезпечує вилучення всіх діуретиків, що аналізують. Тривалий час попередньої пробопідготовки обмежує застосування цього методу в рутинному аналізі. Більш того, не вдається досягти високого вилучення хлорталідону та тріамтерену. Водночас ГХ-МС демонструє кращі результати для якісного визначення та для підтвердження.

Метод ГХ-МС з твердофазною екстракцією діуретиків на комерційних сорбентах запропонований для процедури підтвердження наявності діуретиків у пробі в роботі [46]. Так, для вилучення діуретиків з сечі використовували сорбент C18 Sep-Pak, попередньо кондиціонований метанолом та водою. Сорбент промивали водою та елювали діуретики метанолом. Після проведення дериватизації їх вміст визначали методом ГХ-МС. На жаль, у роботах [46, 47] не вивчалися ступінь вилучення діуретиків та заважаючий вплив матриці сечі та інших діуретиків. Окрім того, обидва методи не було валідовано. Тривалість аналізу через довгий час утримування є недоліком ГХ методу, запропонованого в [48].

Незважаючи на велику кількість запропонованих методик, газова або рідинна хроматографія з мас-спектрометричним детектуванням не завжди забезпечує необхідну вибірковість щодо компонентів сечі [47, 49]. У випадку рідинної хроматографії застосування тандемною мас-спектрометрії дало можливість вирішити цю проблему та забезпечити задовільний результат [50–52]. Використання тандемною мас-спектрометрії для детектування 9 діуретиків різних класів при газохроматографічному розділенні на колонці середньої полярності було запропоновано в роботі [53]. Екстракцію діуретиків проводили при pH 6–7 сумішшю етилацетату з ізопропанолом (17:3). Дериватизацію проводили за стандартною процедурою [54]. Для скорочення часу розділення було оптимізовано температурну програму. Повне розділення відбувалося за 12 хв. Підбір діагностичних реакцій фрагментації та оптимальних енергій зіткнення дозволив досягти високої вибіркової. Метод було валідовано для застосування в антидопінгових лабораторіях.

Висока вартість інструментального забезпечення та необхідність висококваліфікованого персоналу для проведення аналізів є суттєвими обмеженнями. Тривалий час пробопідготовки та хроматографування обмежують застосування хроматографічних методів у випадку необхідності проведення експрес-аналізу.

Спектрофотометричні методи визначення діуретиків. Методи молекулярної емісії та абсорбції широко використовуються при аналізі фармацевтичних препаратів та біологічних молекул. Їм притаманна висока чутливість та точність і швидкість аналізу. Крім того, низька вартість інструментального забезпечення сприяє широкому застосуванню цих методів при аналізі.

Метод спектрофотометричного визначення аміориду, буметаніду, фуросеміду та тіазидних діуретиків було запропоновано в роботі [55]. Метод оснований на утворенні забарвлених комплексів діуретиків з 3-метил-2-бензотіазолінгідразоном, який широко використовується в реакціях з фенолами, амінами та альдегідами, у присутності різних окисників. Так, інтенсивність поглинання комплексів аміориду вимірювали у присутності Церію (IV) при довжині хвилі 545 нм, буметаніду та фуросеміду – у присутності хлориду Феруму (III) при 660 та 630 нм, відповідно, тіазидів – у присутності метаперйодату натрію після лужного гідролізу при 550 нм. Метод характеризується низькою межею виявлення завдяки високому молярному коефіцієнту поглинання та

точністю завдяки низькому стандартному відхиленню. Натомість відсутність даних про можливість визначення одного діуретику у присутності іншого обмежує застосування методу. Окрім того, довгий час встановлення рівноваги у розчинах (2 години) є суттєвим обмеженням запропонованого методу.

Найбільш широке застосування спектрофотометричні методи знайшли для визначення фуросеміду у фармацевтичних препаратах.

Метод визначення фуросеміду, який базується на утворенні забарвленого комплексу з Паладієм (II) у лужному та з Ферумом (III) у слабкокислому середовищах, запропоновано в роботах [21, 23]. Невисока чутливість (МВ 8,4 мкг/мл), спричинена низьким молярним коефіцієнтом поглинання комплексу з Паладієм (II) ($1,86 \cdot 10^2$ л/моль·см) та складність визначення фуросеміду в присутності інших діуретиків є недоліками цих методів.

У роботі [56] запропоновано метод визначення гідрохлортіазиду та амілориду у фармацевтичних препаратах. Для аналізу розчин, одержаного внаслідок розчинення наважки препарату в суміші метанолу і соляної кислоти, застосовували метод похідної спектрофотометрії з інтервалом в 4 нм. Вузький діапазон визначуваних концентрацій та неможливість визначення малих концентрацій зменшують можливості застосування методу в рутинному аналізі.

Застосовуючи метод мультіваріативного аналізу одержаних даних, можна визначати амілорид та тіазидні діуретики [57]. Для визначення цих діуретиків у синтетичних зразках та у фармацевтичних препаратах застосовували метод аналізу часткових найменших площ даних зі спектрів світлопоглинання. Розроблений метод є швидким та точним та не вимагає попереднього розділення суміші діуретиків. Проте, невеликий діапазон лінійності градувальних графіків та невисока чутливість унеможливають застосування запропонованого методу в розбавлених зразках.

Метод спектрофотометричного визначення індапаміду, гідрохлортіазиду та ксіпаміду у фармпрепаратах, оснований на утворенні забарвлених різнолігандних комплексів з еозином та Плюмбумом (II), було запропоновано в роботі [58]. Різнолігандний комплекс утворювався в присутності метилцелюлози, яку додавали для підвищення стійкості комплексу та запобігання утворення осаду, у кислому середовищі при рН 3, який створювали додаванням ацетатного буферу, та після нагрівання при 70 °С впродовж 20 хв. Поглинання комплексів вимірювали при 543 нм. Спектрофлуориметричне визначення діуретиків можливе за рахунок гасіння діуретиками люмінесценції комплексу еозин-Плюмбум. Метод характеризується невисокою вибірковістю визначення, оскільки система еозин-Плюмбум не є вибірковою щодо одного діуретику, що потребує попереднього розділення цих діуретиків.

Люмінесцентні методи визначення діуретиків. За останні 30 років метод сенсibilізованої люмінесценції комплексних сполук, особливо європію та тербію, з органічними лігандами широко застосовувалося в аналітичній практиці, зокрема у біологічних системах, кількісного визначення органічних сполук та хроматографічного детектування. Інтенсивна флуоресценція комплексів лантанодів, яка є результатом внутрішньомолекулярної передачі енергії зі збудженого триплетного рівня ліганду, що є донором, на збуджений рівень іону лантаноду (акцептора), характеризується великим Стоксовим зсувом, відносною довготривалістю випромінювання та вузькими лініями випромінювання, що зменшує вплив біологічної матриці. У роботі [24] встановлено, що власна флуоресценція водного розчину фуросеміду при $\text{pH} \geq 4,0$ внаслідок іонізації карбоксильної групи майже відсутня. При рН

8,0 фуросемід утворює комплекс із тербієм. Ефективність переносу енергії з органічного ліганду на іон тербію підвищують, застосовуючи органічні розчинники та синергетичні агенти типу ЕДТА для виключення молекул води з координаційної сфери тербію.

Метод було застосовано для аналізу вмісту фуросеміду в сечі після попередньої пробопідготовки. Вимірювання власної флуоресценції ускладнене через високий фоновий сигнал, який у 20 разів перевищує сигнал, одержаний при вимірюванні тербієвої флуоресценції фону. Визначенню фуросеміду в сечі заважають саліцилати, дифлюнізал та салол.

Спосіб визначення амілориду та тріамтерену в сечі методами ізопотенціальної флуориметрії та флуоресцентної спектрометрії з застосуванням калібрування часткових площ був запропонований групою Пабло Лопеза [59, 60]. Ізопотенціальна флуориметрія застосовується для того, щоб подавити люмінесценцію фону матриці та дозволити визначення індивідуальних сполук у комплексних зразках. Постійний фоновий сигнал може бути записаний лише у випадку, коли забезпечується незмінний склад матриці, навіть якщо інтенсивності флуоресценції змінюються. Метод калібрування часткових площ допомагає позбутися фонові люмінесценції матриці та дає можливість проводити точне визначення різних сполук у комплексних зразках. Визначення амілориду та тріамтерену здійснюється у цитратному буферному розчині (рН 6,3) у присутності етанолу. З метою усунення заважаючого впливу матриці сечі зразки розбавляли дистильованою водою у 50 разів та реєстрували тримірні спектри люмінесценції. Визначенню заважали хінідин та хінін.

Запропоновані методи є швидкими та не вимагають проведення попередньої екстракції аналітів. Основним недоліком вказаного способу визначення амілориду і тріамтерену є необхідність 50-кратного розбавлення сечі, що призводить до відповідної втрати чутливості. Недостатньо вивчена вибірковість запропонованого методу визначення амілориду та тріамтерену щодо інших сторонніх речовин, зокрема діуретиків, обмежує можливості його застосування.

У роботі [61] було запропоновано швидкий та чутливий люмінесцентний метод визначення амілориду, бендрофлюметіазиду, буметаніду, фуросеміду та тріамтерену у водних розчинах та амілориду і тріамтерену у сечі. В основу методу було покладено люмінесцентні властивості різних протолітичних форм аналітів. Техніки, розроблені для визначення тріамтерену в присутності інших діуретиків та фуросеміду в присутності співрозмірної кількості буметаніду, дають можливість підвищити специфічність аналізу. Уникнути впливу матриці сечі у випадку визначення амілориду та тріамтерену можна за рахунок розбавлення сечі та вимірювання сигналу аналіту проти холостого розчину. Інші діуретики зв'язуються з компонентами сечі, що призводить до гасіння люмінесценції, тому їх визначення можливе лише після пробопідготовки сечі. Через високу інтенсивність випромінювання тріамтерену, визначення інших діуретиків у його присутності ускладнене, що вимагає необхідності його попереднього відділення. Також було запропоновано простий метод визначення амілориду у сечі. Як індивідуальну речовину амілорид можна визначати за спектрами збудження, проте в присутності тріамтерену це неможливо через перекривання спектрів збудження. У такому випадку визначення амілориду проводять спектрофотометрично, за спектрами поглинання при 360 нм.

Люмінесцентна спектрометрія є селективним та чутливим методом, який добре зарекомендував себе для визначення фармацевтичних препаратів, наркотиків та біологічних макромолекул. Широкі полоси випроміню-

вання обмежують застосування люмінесценції у комплексних біологічних матрицях та в сумішах через перекривання аналітичних сигналів. Проте модифікація техніки реєстрації люмінесценції дає можливість підвищити вибірковість визначення діуретиків.

Сорбційно-спектроскопічні методи. Низька вибірковість методів молекулярної абсорбції передбачає застосування попереднього відокремлення аналітів від матриці, а інколи і їх концентрування. Застосування в таких випадках твердофазної екстракції сприятиме суттєвому підвищенню вибірковості та чутливості аналізу.

Для визначення слідових кількостей органічних та неорганічних речовин запропоновано чутливі, вибіркові та недорогі методи, що базуються на вимірюванні твердофазної люмінесценції [62]. Використання твердофазної люмінесценції є перспективним методом рутинного аналізу та при створенні оптичних сенсорів для проточних систем [63]. В методі твердофазної люмінесценції реєструють інтенсивність випромінювання закріплених на твердій поверхні аналітів [64]. В якості матриць було запропоновано різні тверді матеріали: фільтрувальний папір, силікагелі, обмінні смоли, алюміній оксид, полівінілові спирти, ацетат натрію, мембрани C18 тощо. Останнім часом широке застосування здобув нейлон, за допомогою якого можна вимірювати як флуоресценцію, так і фосфоресценцію сполук з NH-групами [64, 65]. Залежно від обраного для сорбції матеріалу, можливе застосування різних методів закріплення люмінофору на твердій поверхні. Нарешті, вимірювання люмінесценції безпосередньо у фазі сорбенту сприяє уникненню похибок, що пов'язані із десорбцією аналіту, та заощадженню робочого часу [66].

Так, у роботі [67] з метою розробки простого та чутливого методу, альтернативного хроматографії, було вивчено люмінесцентні властивості тріамтерену, закріпленого на твердих поверхнях (диск C18 та MP1, нейлонові мембрани). Розчини діуретиків для побудови градувальних кривих на неполярному гідрофобному диску C18 та на диску MP1 зі змішаною фазою готувалися шляхом розбавлення або фосфатним буфером (до pH 7,5, при якому тріамтерен перебуває в нейтральному стані), або оцтовою кислотою (до pH 4,5, при якому тріамтерен знаходиться у формі катіону), відповідно. Октадецильні диски C18 складалися з C18 силікагелю, закріпленого на скляній пластині, і забезпечували гідрофобну поверхню для вилучення неполярних сполук. Диски MP1 мали у своєму складі змішану фазу (неполярну/сильний катіон), і вилучення відбувалося за рахунок оберненофазового та катіонообмінного механізму. Після нанесення аналіту мембрану висушували та записували спектр люмінесценції при довжині хвилі збудження 365 нм і випромінювання 425 та 429 нм для дисків C18 та MP1, відповідно.

Тріамтерен вилучається диском C18 лише у незарядженій формі при pH = 7 ($pK_a=6,2$). Найбільш повно тріамтерен вилучається диском MP1 при pH 4,5 у протонованій формі за рахунок здійснення двох сорбційних механізмів: обернено-фазової сорбції та катіонного обміну. Вимірювання флуоресценції проводилося у твердій фазі. Фонові сигнали обох дисків незначні, що дозволяє визначати малі концентрації тріамтерену. Аналітичні характеристики сорбції тріамтерену на нейлонових мембранах не дозволяють застосовувати їх для визначення діуретику. Обмеженнями застосування таких мембран є також об'єм розчину аналіту, що наноситься на поверхню, та одночасне вилучення тріамтерену та гідрокситріамтеренсульфату з розчину, які не можуть одночасно визначатися у фазі сорбенту через схожість спектрів люмінесценції. Запропонована мето-

дика сорбції на твердих дисках дозволяє підвищити чутливість та селективність визначення тріамтерену у фармацевтичних препаратах, визначенню не заважають гідрохлортiazид, трихлорметiazид та фуросемід.

Основний метаболіт гідрокситріамтерен сульфат (ТАС) слід враховувати при проведенні аналізу біологічних рідин (сироватки або сечі) з метою уникнення помилкових результатів. Це є важливим не лише з причини власної фармакологічної активності, але й тому, що в люмінесцентних методах сигнали тріамтерену та ТАС значною мірою перекриваються в робочому діапазоні pH (pH=2-12). Для одночасного визначення тріамтерену та ТАС у сечі було запропоновано метод, що базується на розділенні обох аналітів на диску C18 при pH 9. За таких умов тріамтерен сорбується у нейтральній формі, а аніонна форма його метаболіту залишається у розчині, де може бути визначена спектрофотометрично. Діуретики, які можуть прийматися разом з тріамтереном, частково вилучаються диском, проте вони не заважають визначенню, оскільки випромінюють в іншій спектральній області. Уникнення заважачого впливу звичайних компонентів сечі, які флуоресціюють, досягається значним розбавленням зразку.

При визначенні амілориду та фуросеміду в сечі добре зарекомендували себе нейлонові мембрани [68]. Основною перевагою нейлонових мембран як підложок у спектрофлуориметрії є відсутність фонового люмінесцентного випромінювання у спектральній ділянці, що використовується. Твердофазна екстракція включала в себе попереднє кондиціонування мембрани з наступним пропусканням сечі із pH 11 під тиском для досягнення швидкості потоку 4 мл/хв. Люмінесцентне випромінювання реєстрували при 406 нм (довжина хвилі збудження становила 365 нм). Амілорид у молекулярній формі легко вилучається неполярною мембраною при pH 11, за якого він є нейтральною молекулою. Негативно заряджений фуросемід за такого pH не вилучається, тому його визначення проводили у фільтраті. Спектри флуоресценції розчину фуросеміду при pH 2,7 записували при 415 нм при довжині хвилі збудження 237 нм.

Метод характеризується високою точністю та чутливістю і був застосований для визначення амілориду та фуросеміду у фармацевтичних препаратах. Проте не було враховано те, що ці діуретики найчастіше застосовуються у комбінованій терапії разом з тiazидними діуретиками. Неможливість визначення амілориду та фуросеміду у присутності тiazидів обмежує застосування цього методу у клінічному аналізі.

Протягом останнього десятиріччя широкого розповсюдження для специфічної екстракції фармацевтичних препаратів з біологічних рідин здобули матричні полімери. Ці синтетичні матеріали довели свою ефективність при селективній сорбції як малих молекул (ліки [69, 70], амінокислоти та протеїни [71, 72]), так і великих біомолекул (віруси [73]). Порівняно із рецепторами матричні полімери характеризуються вищою фізичною робастністю, стійкістю до дії високих температур та тисків та інертністю щодо кислот, лугів, іонів металів та органічних розчинників.

На рис.1 наведено схему синтезу матричних полімерів. Синтез включає розчинення темплату, функціонального мономеру, крос-лінкеру та ініціатору в порогенному розчиннику. Найбільшої уваги вимагає вибір функціонального мономеру, оскільки формування стійкого комплексу темплат-мономер є головним чинником для розпізнання молекули. Молекули мономеру розміщуються у просторі навколо темплату, та їх позиція фіксується кополімеризацією із крос-лінкером. В результаті синтезу одержують сорбент з макропорами,

який має порожнини з тривимірною структурою, компліментарною до структури темплату. Видалення темплату розчинником залишає центри для зв'язування в

тому положенні, коли вони компліментарні за формою до темплату [74]. Отже, одержаний полімер розпізнає та селективно зв'язує молекулу темплату.

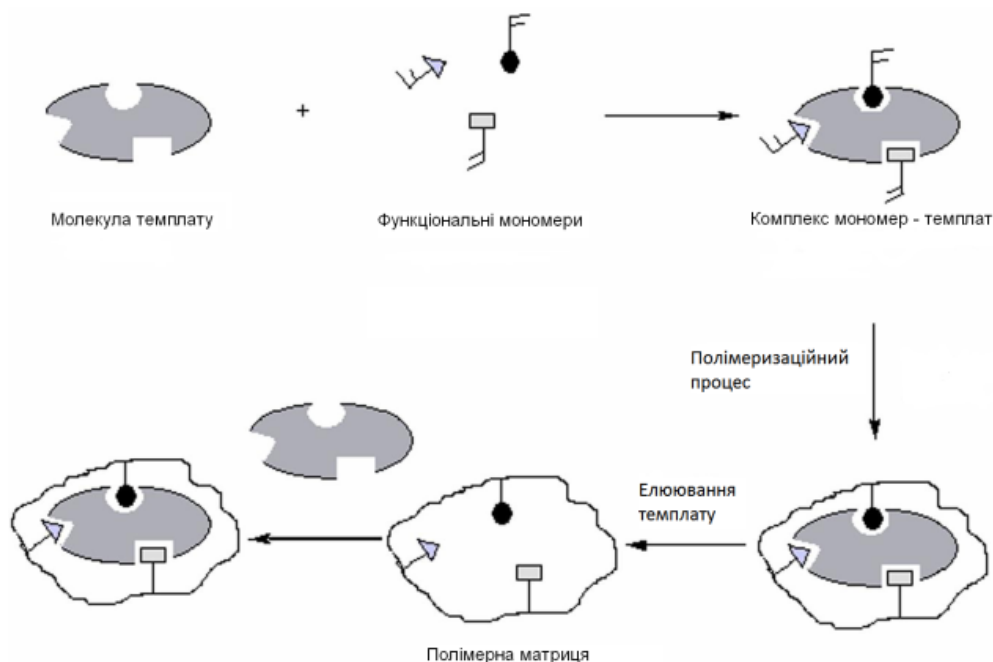


Рис.1. Схема синтезу матричного полімеру

Застосування матричних полімерів у твердофазній екстракції діуретиків має є вельми перспективним, особливо в тому випадку, коли необхідно провести селективне вилучення аналіту з матриць складної природи, наприклад, з сечі. Твердофазна екстракція дає можливість не лише концентрувати аналіт, але й відокремити його від сторонніх речовин. Матричні полімери були успішно застосовані для екстракції ліків з людської та телячої сечі [75, 76]. Для усунення впливу компонентів сечі, які заважають визначенню діуретиків, достатньо багаторазового промивання водою та органічними розчинниками картриджу з полімером.

Останнім часом розробці матричних полімерів для визначення діуретиків приділялося небагато уваги. Матричний полімер для визначення фуросеміду у плазмі було синтезовано авторами [77]. Для вибору мономеру застосовували комп'ютерний підхід, який базувався на підборі найстабільнішого комплексу мономер-темплат та на розрахунку його стабілізаційної енергії, яка відноситься до ізолюваних фрагментів комплексу. В якості функціонального мономеру використовували акриламід. Аналіз плазми крові здійснювали таким чином. У пробу вводили фуросемід, додавали ацетонітрил для осадження білків та центрифугували. Розчин розбавляли фосфатним буфером з pH 4,0 та пропускали через попередньо кондиціонований картридж. Картридж промивали сумішшю ацетонітрилу, буферу з pH 4,0 та метанолу. Аналіт елювали сумішшю метанолу та трифтороцтової кислоти. Одержаний полімер характеризувався середніми ступенями вилучення фуросеміду з розчинів та задовільною вибірковістю стосовно речовин зі схожою до фуросеміду формулою та речовин з відмінною структурою, проте здатних формувати водневі зв'язки з мономером. Метод характеризується високою точністю.

Для визначення гідрохлортіазиду у фармпрепаратах та в сироватці було запропоновано метакрилову кислоту [78] та 4-вінілпіридин [79] в якості функціонального полімеру. Через низьку межу виявлення та високий

ступінь розбавлення сечі полімер виявився непридатним для визначення малих кількостей діуретику.

Важливим ускладненням при застосуванні матричних полімерів в аналітичній практиці є можливість вимивання молекули-темплату з полімеру. Ця проблема може бути частково усунена шляхом імпринтингу аналогу темплату [80]. Проте це вимагає хімічного модифікування сполуки, що призводить до зниженої спорідненості та специфічності полімерного матеріалу. Більш перспективним підходом є метод "віртуального імпринтингу", коли полімер синтезують за відсутності темплатної молекули, а його структура встановлюється шляхом комп'ютерного обчислювального підходу [81]. Специфічність, у цьому випадку, походить з ретельного підбору відповідних мономерів та від створення активних центрів у полімері.

Цей підхід було застосовано у роботах [82, 83]. У результаті синтезу полімеру після комп'ютерного моделювання комплексів діуретик-мономер було одержано матричні полімери на основі ітаконової кислоти для екстракції амілориду та тріамтерену і на основі діетиламіноетилметакрилату для екстракції фуросеміду та буметаніду з сечі. Застосування розроблених методик дає можливість відокремлювати визначувані аналіти від сечі шляхом поетапного промивання полімеру буферними розчинами та органічними розчинниками. Розроблені полімери дають можливість досягти 500-кратного концентрування вказаних діуретиків. Висока специфічність аналізу дає можливість визначати аналіти спектрофотометричним методом. Відсутність необхідності розбавлення сечі підвищує чутливість аналізу. Діуретики інших класів не заважають визначенню. Методики характеризуються високою точністю і чутливістю.

Висновки. Аналіз даних літератури показує, що газова та рідинна хроматографія з мас-детектуванням є найбільш широко застосовуваними методами визначення діуретиків у біологічних рідинах. До їх переваг можна віднести багатоконпонентність та чутливість. Проте застосування хроматографії в рутинному аналізі ускладнене через довгий час аналізу, який включає

проведення попередньої пробопідготовки зразку та дериватизації у випадку ГХ, високу вартість обладнання та ресурсозатратність. Окрім того, хроматографія не забезпечує високої точності аналізу через залежність результату від багатьох факторів. Висока вибірковість аналізу не досягається через застосування комерційних сорбентів та проведення компромісної пробопідготовки. Застосування танDEMної мас-спектрометрії дає можливість значно підвищити вибірковість за рахунок додаткової фрагментації характеристичних іонів та усунути вплив компонентів матриці.

Іншими високочутливими методами є методи молекулярної абсорбції та емісії. Наявність характерних смуг поглинання та випромінювання сприяє високій вибірковості аналізу. Швидкість проведення аналізу та низька вартість приладів роблять застосування спектроскопічних методів пріоритетним при проведенні рутинних аналізів фармацевтичних препаратів.

Необхідність визначення діуретиків у біологічних рідинах вимагає попереднього відокремлення від складної матриці та концентрування. При застосуванні комерційних сорбентів не завжди досягається висока вибірковість. Серед твердих матриць найбільш перспективними вважаються матричні полімери, що обумовлено їх винятковою селективністю відносно аналіту, високою інертністю до дії кислот та лугів, іонів металів та органічних розчинників, стійкістю до підвищених тисків та температур. Низька вартість синтезу та тривалий термін використання полімеру роблять його застосування привабливим для концентрування та розділення визначуваних речовин з наступним їх детектуванням спектроскопічними або хроматографічними методами. Високі коефіцієнти концентрування та легкість елюювання аналіту з поверхні відрізняють матричні полімери з-поміж інших сорбентів.

Список використаних джерел

- Brater D. Pharmacology of diuretics / D. Brater, M.D. Craig // *Am. J. Med. Sci.* – 2000. – Vol. 319, № 1. – P. 38–47.
- Ventura R. Detection of diuretic agents in doping control / R. Ventura, J. Segura // *J. Chromatogr. B.* – 1996. – Vol. 687, № 1. – P. 127–144.
- Delbecke F. T. The influence of diuretics on the excretion and metabolism of doping agents. Part IV – Caffeine / F. T. Delbecke, M. Debackere // *Biopharm. Drug Dispos.* – 1988. – Vol. 9, № 2. – P. 137–145.
- Delbecke F. T. The influence of diuretics on the excretion and metabolism of doping agents. Part I – Mephentermine / F. T. Delbecke, M. Debackere // *J. Pharm. Biomed. Anal.* – 1985. – Vol. 3, № 2. – P. 141–148.
- Delbecke F. T. The influence of diuretics on the excretion and metabolism of doping agents. Part V – Dimeflin / F. T. Delbecke, M. Debackere // *J. Pharm. Biomed. Anal.* – 1991. – Vol. 9, № 1. – P. 23–28.
- Effects of formulation and food on the absorption of hydrochlorothiazide and triamterene or amiloride from combination diuretic products / R.L. Williams, J. Mordenti, R. Upton et al. // *Pharm. Res.* – Vol. 4, № 4. – 1987. – P. 348–352.
- The world anti-doping code—the 2009 prohibited list: international standard. – Montreal: World Anti-Doping Agency, 2009. – 9 p.
- Minimum required performance limits for detection of prohibited substances: technical document TD2010MRPL. – Montreal: World Anti-Doping Agency, 2010. – 1 p.
- Morganti A. Should a diuretic always be the first choice in patients with essential hypertension? The case for no / A. Morganti // *J. Am. Society Nephrol.* – 2005. – Vol. 16. – P. 70–73.
- Ventura R. Fast screening method for diuretics, probenecid and other compounds of doping interest / R. Ventura, T. Nadal, P. Alcalde, et al. // *J. Chromatogr. A.* – 1993. – Vol. 655, № 2. – P. 233–242.
- O'Brien J.G. Treatment of Edema / J.G. O'Brien, S.A. Chennubhotla, R.V. Chennubhotla // *Am. Fam. Physician.* – 2005. – Vol. 71, № 11. – P. 2111–2117.
- Dikshit K. Renal and extrarenal hemodynamic effects of furosemide in congestive heart failure after acute myocardial infarction / K. Dikshit, J.K. Vyden, J.S. Forrester et al. // *N. Engl. J. Med.* – 1973. – Vol. 288, № 21. – P. 1087–1090.
- Pharmacokinetics of furosemide in patients with hepatic cirrhosis / G. Gonzalez, A. Arancibia, M.I. Rivas et al. // *Eur. J. Clin. Pharmacol.* – 1982. – Vol. 22, № 4. – P. 315–320.
- The seventh report of the joint national committee on prevention, detection, evaluation, and treatment of high blood pressure (JNC 7) / A.V. Chobanian, G.L. Bakris, H.R. Black et al. // *Hypertension.* – 2003. – Vol. 42, № 6. – P. 1206–1252.
- Jackson E.K. Diuretics / L.L. Brunton, J.S. Lazo, K.L. Parker. Goodman & Gilman's the pharmacological basis of therapeutics. – New York: McGraw-Hill, 2006. – 1808 p.
- Hughes A.D. How do thiazide and thiazide-like diuretics lower blood pressure? / A.D. Hughes // *J. Renin Angiotensin Aldosterone Syst.* – 2004. – Vol. 5, № 4. – P. 155–160.
- Thiazide-like diuretics attenuate agonist-induced vasoconstriction by calcium desensitization linked to Rho kinase / Z. Zhu, S. Zhu, D. Liu et al. // *Hypertension.* – 2005. – Vol. 45, № 2. – P. 233–239.
- Lippincott's Illustrated Reviews: Pharmacology / [Finkel R., Clark M. A., Cubeddu L. X.]. – Philadelphia: Lippincott Williams & Wilkins, 2009. – 564 p.
- Kulichenko S.A. Titrimetric determination of furosemide using aqueous-micellar solutions of surfactants / S.A. Kulichenko, S.A. Fesenko // *J. Anal. Chem.* – 2002. – Vol. 57, № 3. – P. 231–234.
- Ferraro M.C.F. A spectrophotometric-partial least squares (PLS-1) method for the simultaneous determination of furosemide and amiloride hydrochloride in pharmaceutical formulations / M.C.F. Ferraro, P.M. Castellano, T.S. Kaufman // *J. Pharm. Biomed. Anal.* – 2001. – Vol. 26, № 3. – P. 443–451.
- Spectrophotometric determination of furosemide and its palladium(II) complex / S. Agatonovic-Kustrin, Lj. Zivanovic, D. Radulovic et al. // *J. Pharm. Biomed. Anal.* – 1990. – Vol. 8, № 8–12. – P. 983–986.
- Flow-injection spectrophotometric determination of frusemide or sulphathiazole in pharmaceuticals / M.S. Garcia, C. Sanchez-Pedreno, M.I. Alberio et al. // *J. Pharm. Biomed. Anal.* – 1997. – Vol. 15, № 4. – P. 453–459.
- Zivanovic L. Spectrophotometric determination of furosemide as its Fe(III) complex in pharmaceutical preparations / L. Zivanovic, S. Agatonovic, D. Radulovic // *Mikrochim. Acta.* – 1990. – Vol. 100, № 1–2. – P. 49–54.
- Spectrofluorimetric determination of anthranilic acid derivatives based on terbium sensitized fluorescence / P.C. Ioannou, N.V. Rusakova, D.A. Andrikopoulou et al. // *Analyst.* – 1998. – Vol. 123, № 12. – P. 2839–2843.
- A fluorimetric method for the estimation of bumetanide / R.B. Patel, A.A. Patel, M.R. Patel et al. // *Ind. J. Pharm. Sci.* – 1987. – Vol. 49, № 4. – P. 142–143.
- Micellar electrokinetic capillary chromatography analysis of diuretics in pharmaceutical formulations / M.L. Luis, S. Corujedo, D. Blanco et al. // *Talanta.* – 2002. – Vol. 57, № 2. – P. 223–231.
- Use of capillary electrophoresis for testing the stability of a drug mixture in perfusional solution / M.G. Quaglia, E. Bossu, C. Desiderio et al. // *Farmaco.* – 1994. – Vol. 49, № 6. – P. 403–406.
- González E. Direct determination of diuretic drugs in urine by capillary zone electrophoresis using fluorescence detection / E. González, A. Becerra, J.J. Laserna // *J. Chromatogr. B.* – 1996. – Vol. 687, № 1. – P. 145–150.
- Riekkola M.L. Capillary electrophoresis of diuretics / M.L. Riekkola, J.H. Juntanen // *J. Chromatogr. A.* – 1996. – Vol. 735, № 1–2. – P. 151–164.
- Ferraro M.C.F. Chemometric determination of amiloride hydrochloride, atenolol, hydrochlorothiazide and timolol maleate in synthetic mixtures and pharmaceutical formulations / M.C.F. Ferraro, P.M. Castellano, T.S. Kaufman // *J. Pharm. Biomed. Anal.* – 2004. – Vol. 34, № 2. – P. 305–314.
- Continuous-flow chemiluminometric determination of amiloride and streptomycin by oxidation with N-bromosuccinimide / S.A. Halvatzis, A.M. Mihalatos, L.P. Palilis et al. // *Anal. Chim. Acta.* – 1994. – Vol. 290, № 1–2. – P. 172–178.
- Fl-chemiluminometric study of thiazides by on-line photochemical reaction / M. Ciborowski, M.C. Icardo, J.V. Garcia Mateo et al. // *J. Pharm. Biomed. Anal.* – 2004. – Vol. 36, № 4. – P. 693–700.
- Investigation of RuBPS-Ce(IV) chemiluminescence reaction and its application in determination of two diuretics / J. Xia, X. Jia, Sh. Zhang et al. // *Anal. Chim. Acta.* – 2005. – Vol. 541, № 1–2. – P. 193–198.
- Cerium (IV)-based chemiluminescence analysis of hydrochlorothiazide / J. Ouyang, W.R.G. Baeyens, J. Delanghe et al. // *Talanta.* – 1998. – Vol. 46, № 5. – P. 961–968.
- Pulgarin J.A.M. Determination of hydrochlorothiazide in pharmaceutical preparations by time resolved chemiluminescence / J.A.M. Pulgarin, A.A. Molina, G.P. Nieto // *Anal. Chim. Acta.* – 2004. – Vol. 518, № 1–2. – P. 37–43.
- Pulgarin J.A.M. Rapid determination of hydroflumethiazide in dosage forms by time-resolved chemiluminescence / J.A.M. Pulgarin, A.A. Molina, G.P. Nieto // *Microchim. Acta.* – 2007. – Vol. 159, № 3–4. – P. 349–356.
- Direct determination of triamterene by potentiometry using a coated wire selective electrode / M. Arvand, M.F. Mousavi, M.A. Zanjanchi et al. // *J. Pharm. Biomed. Anal.* – 2003. – Vol. 33, № 5. – P. 975–982.
- Determination of triamterene and its main metabolite hydroxytriamterene sulfate in human urine by capillary electrophoresis using ultraviolet absorbance and laser-induced fluorescence detection / C. Horstkötter, S. Kober, H. Spahn-Langguth et al. // *J. Chromatogr. B.* – 2002. – Vol. 769, № 1. – P. 107–117.
- Qualitative detection of diuretics and acidic metabolites of other doping agents in human urine by high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry. Comparison between liquid-liquid extraction and direct injection / K. Deventer, O.J. Pozo, P. Van Eenoo et al. // *J. Chromatogr. A.* – 2009. – Vol. 1216, № 31. – P. 5819–5827.
- Mazzarino M. A screening method for the simultaneous detection of glucocorticoids, diuretics, stimulants, anti-estrogens, beta-adrenergic drugs and anabolic steroids in human urine by LC-ESI-MS/MS / M. Mazzarino, X. de la Torre, F. Botré // *Anal. Bioanal. Chem.* – 2008. – Vol. 392, № 4. – P. 681–698.
- Development and validation of a qualitative screening method for the detection of exogenous anabolic steroids in urine by liquid chromatography-

tandem mass spectrometry / O.J. Pozo, P. Van Eenoo, K. Deventer et al. // Anal. Bioanal. Chem. – 2007. – Vol. 389, № 4. – P. 1209–1224.

42. Fullinlaw R. Liquid chromatographic screening of diuretics in urine / R. Fullinlaw, R. Bury, R. Moulds // J. Chromatogr. A. – 1987. – Vol. 415. – P. 347–356.

43. High-throughput and sensitive screening by ultra-performance liquid chromatography tandem mass spectrometry of diuretics and other doping agents / R. Ventura, M. Roig, N. Monfort et al. // Eur. J. Mass Spectrom. – 2008. – Vol. 14, № 3. – P. 191–200.

44. Лебедев А.Т. Масс-спектрометрия в органической химии / Лебедев А.Т. – М.: Бином. Лаборатория знаний, 2003. – 493 с.

45. Morra V. Fast gas chromatographic/mass spectrometric determination of diuretics and masking agents in human urine. Development and validation of a productive screening protocol for anti-doping analysis / V. Morra, P. Davit, P. Capra // J. Chromatogr. A. – 2006. – Vol. 1135, № 2. – P. 219–229.

46. Rapid determination of diuretics in human urine by gas chromatography-mass spectrometry following microwave assisted derivatization / L. Amendola, C. Colamonic, M. Mazzarino et al. // Anal. Chim. Acta. – 2003. – Vol. 475, № 1–2. – P. 125–136.

47. High-speed gas chromatography in doping control: fast-GC and fast-GC/MS determination of β -adrenoceptor ligands and diuretics / C. Brunelli, C. Bicch, A. Di Stilo et al. // J. Sep. Sci. – 2006. – Vol. 29, № 18. – P. 2765–2771.

48. Detection of diuretics in urine during sports events in Taiwan / Y.L. Tseng, M.H. Shieh, C.T. Lin et al. // Tzu Chi Med. J. – 2004. – Vol. 16, № 2. – P. 69–77.

49. Van Eenoo P. Criteria in chromatography and mass-spectrometry—a comparison between regulations in the field of residue and doping analysis / P. Van Eenoo, F.T. Delbeke // Chromatographia. – 2004. – Vol. 59, № 1. – P. 39–44.

50. Politi L. A direct screening procedure for diuretics in human urine by liquid chromatography-tandem mass spectrometry with information dependent acquisition / L. Politi, L. Morini, A. Poletini // Clin. Chim. Acta. – 2007. – Vol. 386, № 1–2. – P. 46–52.

51. Goebel C. Rapid screening method for diuretics in doping control using automated solid phase extraction and liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry / C. Goebel, G. Trout, R. Kazlauskas // Anal. Chim. Acta. – 2004. – Vol. 502, № 1. – P. 65–74.

52. Screening, confirmation and quantification of diuretics in urine for doping control analysis by high-performance liquid chromatography-atmospheric pressure ionization tandem mass spectrometry / D. Thieme, J. Grosse, R. Lang et al. // J. Chromatogr. B. – 2001. – Vol. 757, № 1. – P. 49–57.

53. Zaporozhets O. Determination of 8 diuretics and probenecid in human urine by gas-chromatography – mass spectrometry: confirmation procedure / O. Zaporozhets, I. Tsyrlneva, M. Ischenko // Am. J. Anal. Chem. – 2012. – Vol. 3. – P. 320–327.

54. Systematic analysis of diuretic doping agents by HPLC screening and GC/MS confirmation / S.J. Park, H.S. Pyo, Y.J. Kim et al. // J. Anal. Toxicol. – 1990. – Vol. 14, No. 2. – P. 84–90.

55. Spectrophotometric methods for the determination of some diuretics using 3-methyl-2-benzothiazolinone hydrazone / C.S.P. Sastry, T.N.V. Prasad, B.S. Sastry et al. // Analyst. – 1988. – Vol. 113, № 2. – P. 255–258.

56. Kartal M. Simultaneous determination of hydrochlorothiazide and amiloride hydrochloride by ratio spectra derivative spectrophotometry and high-performance liquid chromatography / M. Kartal, N. Erk // J. Pharm. Biomed. Anal. – 1999. – Vol. 19, № 3–4. – P. 477–485.

57. Ferraro M.C. Simultaneous determination of amiloride hydrochloride and hydrochlorothiazide in synthetic samples and pharmaceutical formulations by multivariate analysis of spectrophotometric data / M.C. Ferraro, P.M. Castellano, T. S. Kaufman // J. Pharm. Biomed. Anal. – 2002. – Vol. 30, № 4. – P. 1121–1131.

58. Omar M.A. Spectrophotometric and spectrofluorimetric determination of certain diuretics through ternary complex formation with eosin and Lead (II) / M.A. Omar // J. Fluoresc. – 2010. – Vol. 20, № 1. – P. 275–281.

59. Pulgarin J.A.M. Direct analysis of amiloride and triamterene mixtures by fluorescence spectrometry using partial-least squares calibration / J.A.M. Pulgarin, A.A. Molina, P.F. Lopez // Anal. Chim. Acta. – 2001. – Vol. 449, № 1–2. – P. 179–187.

60. Pulgarin J.A.M. Simultaneous direct determination of amiloride and triamterene in urine using isopotential fluorometry / J.A.M. Pulgarin, A.A. Molina, P.F. Lopez // Anal. Biochem. – 2001. – Vol. 292, № 1. – P. 59–68.

61. Tsyrlneva I. Simple and Rapid Determination of Diuretics by Luminescent Method / I. Tsyrlneva, O. Zaporozhets // Pharm. Pharm. – 2013. – Vol. 4. – P. 520–527.

62. Hurtubise R.J. Solid-matrix luminescence analysis: photophysics, physicochemical interactions and applications / R.J. Hurtubise // Anal. Chim. Acta. – 1997. – Vol. 351, № 1–3. – P. 1–22.

63. Solid-surface room temperature phosphorescence / M. Gunshel'ski, J.J. Santana, J. Stephenson et al. // Appl. Spectrosc. – 1992. – Vol. 27, № 2. – P. 143–192.

64. Escandar G.M. Phosphorescence properties of p-aminobenzoic acid immobilized on a nylon membrane / G.M. Escandar // Appl. Spectrosc. – 2004. – Vol. 58, № 7. – P. 836–842.

65. Determination of carbamazepine in serum and pharmaceutical preparations using immobilization on a nylon support and fluorescence detection / G.M. Escandar, D.G. Gomez, A.E. Mansilla et al. // Anal. Chim. Acta. – 2004. – Vol. 506, № 2. – P. 161–170.

66. Hagestuen E.D. On the improvement of solid-phase extraction room-temperature phosphorimetry for the analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in water samples / E.D. Hagestuen, A.F. Arruda, A.D. Campiglia // Talanta. – 2000. – Vol. 52, № 4. – P. 727–737.

67. Determination of triamterene in pharmaceutical formulations and of triamterene and its main metabolite hydroxytriamterene sulfate in urine using solid-phase and aqueous solution luminescence / G.A. Ibanez, G.M. Escandar, A.E. Mansilla et al. // Anal. Chim. Acta. – 2005. – Vol. 538, № 2. – P. 77–84.

68. Peralta C.M. Solid phase extraction using nylon membranes with fluorescence detection as a fast and sensitive method for Amiloride and Furosemide determination in urine samples / C.M. Peralta, L.P. Fernández, A.N. Masi // Microchem. J. – 2011. – Vol. 98, № 1. – P. 39–43.

69. Molecularly imprinted solid phase extraction for the selective HPLC determination of α -tocopherol in bay leaves / F. Puoci, G. Cirillo, M. Curcio et al. // Anal. Chim. Acta. – 2007. – Vol. 593, № 2. – P. 164–170.

70. Baggiani C. Solid phase extraction of food contaminants using molecular imprinted polymers / C. Baggiani, L. Anfossi, C. Giovannoli // Anal. Chim. Acta. – 2007. – Vol. 591, № 1. – P. 29–39.

71. Molecularly imprinted polymers for the recognition of proteins: The state of the art / A. Bossi, F. Bonini, A.P.F. Turner et al. // Biosens. Bioelectron. – 2007. – Vol. 22, № 6. – P. 1131–1137.

72. Molecularly imprinted submicronospheres for applications in a novel model biosensor-film / I. Morelli, V. Chiono, G. Vozzi et al. // Sens. Actuators B. – 2010. – Vol. 150, № 1. – P. 394–401.

73. A synthetic nanomaterial for virus recognition produced by surface imprinting / A. Cumbo, B. Lorber, P. F. Corvini et al. // Nat. Commun. – 2013. – Vol. 4. – P. 1503.

74. Andersson L.I. Molecular imprinting: Developments and applications in the analytical chemistry field / L.I. Andersson // J. Chromatogr. B. – 2000. – Vol. 745, № 1. – P. 3–13.

75. Preliminary evaluation of a molecular imprinted polymer for solid-phase extraction of tamoxifen / B.A. Rashid, R.J. Briggs, J.N. Hay et al. // Anal. Commun. – 1997. – Vol. 34. – P. 303–306.

76. Novel enrofloxacin imprinted polymer applied to the solid-phase extraction of fluorinated quinolones from urine and tissue samples / E. Caro, R.M. Marcer, P.A.G. Cormack et al. // Anal. Chim. Acta. – 2006. – Vol. 562, № 2. – P. 145–151.

77. Gholivand M.B. Computer aided-molecular design and synthesis of a high selective molecularly imprinted polymer for solid-phase extraction of furosemide from human plasma / M.B. Gholivand, M. Khodadadian, F. Ahmadi // Anal. Chim. Acta. – 2010. – Vol. 658, № 2. – P. 225–232.

78. Rezaei B. Application of molecularly imprinted polymer for solid phase extraction and preconcentration of hydrochlorothiazide in pharmaceutical and serum sample analysis / B. Rezaei, S. Mallakpour, O. Rahmani // J. Iran. Chem. Soc. – 2010. – Vol. 7, № 4. – P. 1004–1011.

79. A hydrochlorothiazide-imprinted polymer / W. Chen, F. Liu, K. Li, Y. et al. // Anal. Lett. – 2000. – Vol. 33, № 5. – P. 809–818.

80. Andersson L.I. A highly selective solid phase extraction sorbent for pre-concentration of samedidine made by molecular imprinting / L.I. Andersson, A. Paprica, T. Arvidsson // Chromatographia. – 1997. – Vol. 46, № 1–2. – P. 57–62.

81. Virtual imprinting as a tool to design efficient MIPs for photosynthesis-inhibiting herbicides / F. Breton, R. Rouillon, E. V. Piletska et al. // Biosens. Bioelectron. – 2006. – Vol. 22, № 9–10. – P. 1948–1954.

82. Custom synthesis of polymeric adsorbent for extraction of furosemide and bumetanide from human urine / I. Tsyrlneva, O. Zaporozhets, E. Piletska et al. // J. Chin. Adv. Mat. Soc. – 2013. – Vol. 1, № 4. – P. 245–256.

83. Molecular modelling and synthesis of polymer for the extraction of amiloride and triamterene from human urine / I. Tsyrlneva, O. Zaporozhets, E. Piletska et al. // Anal. Meth. – 2014. – Vol. 6. – p. 3429–3435.

Надійшла до редколегії 07.08.14

Ю. Цырульнева, инженер,
О. Запорожець, д-р хим. наук,
КНУ имени Тараса Шевченко, Киев

СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ДИУРЕТИКОВ В ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИХ И БИОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТАХ

Проведен анализ данных литературы касательно современных методов определения и обнаружения диуретиков в фармацевтических препаратах и биологических жидкостях. Показано, что к наиболее распространенным относятся хроматографические и спектроскопические, в частности люминесцентные, методы. Сложность биологических матриц и низкое содержание диуретиков предопределяет проведение стадии предварительного концентрирования аналитов и их отделения от компонентов матрицы.

Ключевые слова: хроматографические методы, спектроскопические методы, диуретики.

I. Tsyrlunova, engineer,
O. Zaporozhets, Professor,
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

MODERN METHODS FOR DETERMINATION OF DIURETICS IN PHARMACEUTICALS AND BIOLOGICAL OBJECTS

The excessive abuse and wrong prescription of diuretics can lead to negative side effects. Analytical control of urine samples for doping agents demands detection of small amounts of diuretics. Thus, the use of highly sensitive and selective methods is required for the determination of diuretics.

Gas and high-performance liquid chromatography are the most widely used methods for the determination of diuretics since they provide multicomponent, reliable, selective and highly sensitive analysis. However in most cases chromatographic separation is possible only after pre-concentration of analytes by solid-phase or liquid-liquid extraction. Besides, long analysis time and demand of expensive instruments complicate systematic application of methods.

Other highly selective methods are spectroscopic, in particular spectrophotometric and luminescent, methods which were proved to be efficient for the determination of diuretics in aqueous solutions. Complex matrices such as urine and blood require preliminary separation of analytes. Recently solid-phase extraction of diuretics by molecularly imprinted polymers, octadecyl disks and nylon membranes from human urine was developed. High coefficient of pre-concentration and lightness of elution of analytes from surface make the application of imprinted polymers in the extraction of diuretics perspective.

Keywords: chromatographic methods, spectroscopic methods, diuretics.

УДК 546.65'56'41'42'817

Т. Войтенко, канд. хім. наук, С. Неділько, д-р хім. наук,
КНУ імені Тараса Шевченка, Київ,
О. Головченко, асист.,
Національний медичний університет імені О.О. Богомольця, Київ,
М. Зеленько, канд. хім. наук
КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

ВПЛИВ ЗАМІЩЕННЯ РЬ/ВІ НА ВЛАСТИВОСТІ СПОЛУК ТИПУ Рb1212

Твердофазним методом синтезовано серію зразків ВТНП кераміки складу $(Pb_{1-y}Cu_y)Sr_2(Y_{1-x}Ca_x)Cu_2O_{7.5}$, $(Pb1212)$ $0 \leq x \leq 0,3$. Досліджено залежність параметрів кристалічної ґратки системи від ступеня заміщення x . Резистивні вимірювання зразків даної системи в інтервалі температур 77–300 К показали, що надпровідний перехід при температурі вище 77 К не спостерігається.

Ключові слова: високотемпературна надпровідність, Pb1212, твердофазний синтез.

Вступ. Відкриття явища високотемпературної надпровідності (ВТНП) викликало велику кількість досліджень як з метою вивчення природи ВТНП, так і їх практичного використання. Важливо, що можливість варіювання катіонного складу дозволяє змінювати як електрофізичні властивості, так і кристалографічні особливості ВТНП матеріалів. Однією з проблем на шляху створення технічних пристроїв на основі ВТНП кераміки є низька струмонесуча здатність зразків. Тому актуальним є пошук нових складів, що мають більш високу критичну густину струму.

Багатообіцяючими залишаються можливості практичного використання високотемпературних надпровідних сполук Pb1212, із-за їх більш високої стійкості до хімічних факторів [6,14], порівняно зі сполуками системи Y123, Bi2212.

Після одержання сполуки Y123 почалися пошуки різних варіантів заміщень у цій вже відомій сполуці [12,10,8,2,1]. Так при заміщенні Ba на Sr легко утворювалася сполука $YSr_2Cu_3O_y$. на наступному етапі припускалося, що при частковому заміщенні Cu на Pb можна буде одержати сполуку $YSr_2(Cu_{3-x}Pb_x)O_y$. Але Pb не заміщував Cu в шарах CuO , а утворював окрему кристалічну структуру, яку назвали $(Pb_{1-y}Cu_y)Sr_2(Y_{1-x}Ca_x)Cu_2O_{7.5}$, (Pb1212) [11,13,7,5].

Об'єкт та мета дослідження. Метою даної роботи є синтез зразків і вивчення фазового складу, кристалографічних параметрів та надпровідних властивостей ВТНП-матеріалів, складу $(Pb_{1-y}Cu_y)Sr_2(Y_{1-x}Ca_x)Cu_2O_{7.5}$.

Всі зразки систем виготовляли методом двостадійного твердофазного синтезу з попереднім одержанням прекурсору та наступним відпалюванням в атмосфері кисню. Як вихідні речовини використовувались оксиди купруму, плюмбуму, бісмуту, ітрію, а також карбонати барію, кальцію і стронцію.

Всі вихідні речовини були промислового виробництва і кваліфікації не нижче "х.ч.". Для синтезу зразків використовувались бісмут, купрум (II), ітрій, плюмбум оксиди, барій, стронцій, кальцій карбонати.

Всі реактиви, що використовувались для синтезу керамічних матеріалів були проаналізовані на вміст катіону відповідного металу. Вміст іонів рідкісноземельних елементів визначався прямим трилонометричним титруванням з індикатором ксиленоловим оранжевим, купруму (II) – прямим трилонометричним титруванням з індикатором мурексид, бісмуту - прямим трилонометричним титруванням з індикатором пірокатехиновим фіолетовим, Ca^{2+} , Sr^{2+} та Ba^{2+} – оберненим титруванням з індикатором еріохром чорний "Т" [3–4].

На першій стадії суміш оксидів купруму та ітрію, карбонатів барію, кальцію і стронцію, взятих у розрахованому стехіометричному співвідношенні, ретельно перетирали в агатовій ступці і відпалювали у фарфорових тиглях у муфельній печі протягом 48 годин при температурі 900°C до зникнення характеристичних смуг поглинання CO_3^{2-} в ІЧ-спектрах (з проміжним перетиранням). Далі додавали до прекурсору розраховану кількість оксидів плюмбуму і бісмуту, перетирали шихту, пресували її в таблетки, і відпалювали їх в печі з поступовим нагріванням протягом 3 год. при температурі 800°C. Далі речовину знову перетирали і пресували в таблетки, які відпалювали протягом 72 годин при температурі 850°C з проміжним перетиранням і пресуванням в таблетки, кожні 24 години, та подальшою витримкою в потоці кисню. Температура в печі контролювалася за допомогою термопар хромель-алюмель, що була під'єднана до регулятора температури (точність регулювання $\pm 5^\circ C$).

Процес розкладу шихти контролювали ІЧ-спектральним методом. ІЧ-спектри поглинання продуктів термолізу реєстрували за допомогою спектрофотометра UR-10 в області 1200–1700 cm^{-1} , використовуючи пресування таблеток з KBr.

Фазовий склад і параметри кристалічних ґраток визначали рентгенографічним методом на порошках (ДРОН-3М; $Su_{K\alpha}$ випромінювання з Ni-фільтром).

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

Просвічуючу електронну мікроскопію (ПЕМ) проводили на електронному мікроскопі SELMI-125K.

Результати та їх обговорення. Був проведений пошук оптимального складу Pb1212, що містить обидва лужно-земельні елементи – Sr і Ba. Одночасно з цим змінювалося співвідношення інших катіонів, що містяться

в даній системі, зокрема $(\text{Pb}_{0,5}\text{Cu}_{0,5})\text{SrBa}(\text{Y}_{0,5}\text{Ca}_{0,5})\text{Cu}_2\text{O}_7$; $(\text{Pb}_{0,25}\text{Cu}_{0,75})\text{Sr}_{0,5}\text{Ba}_{1,5}(\text{Y}_{0,8}\text{Ca}_{0,2})\text{Cu}_2\text{O}_7$; $(\text{Pb}_{0,75}\text{Cu}_{0,25})\text{Ba}_2(\text{Y}_{0,2}\text{Ca}_{0,8})\text{Cu}_2\text{O}_7$; $(\text{Pb}_{0,75}\text{Cu}_{0,25})\text{Ba}_2(\text{Y}_{0,3}\text{Ca}_{0,7})\text{Cu}_2\text{O}_7$.

Всі одержані зразки мали тетрагональну структуру (просторова група симетрії $P4/mmm$).

Таблиця 1

Параметри елементарної комірки кристалічної ґратки для сполук у системі $(\text{Pb}_{0,5}\text{Cu}_{0,5})\text{SrBa}(\text{Y}_{0,5}\text{Ca}_{0,5})\text{Cu}_2\text{O}_7$, $(\text{Pb}_{0,25}\text{Cu}_{0,75})\text{Sr}_{0,5}\text{Ba}_{1,5}(\text{Y}_{0,8}\text{Ca}_{0,2})\text{Cu}_2\text{O}_7$, $(\text{Pb}_{0,75}\text{Cu}_{0,25})\text{Ba}_2(\text{Y}_{0,2}\text{Ca}_{0,8})\text{Cu}_2\text{O}_7$, $(\text{Pb}_{0,75}\text{Cu}_{0,25})\text{Ba}_2(\text{Y}_{0,3}\text{Ca}_{0,7})\text{Cu}_2\text{O}_7$

Склад	Параметри кристалічних ґраток		
	a, Å	c, Å	V, Å ³
$(\text{Pb}_{0,5}\text{Cu}_{0,5})\text{SrBa}(\text{Y}_{0,5}\text{Ca}_{0,5})\text{Cu}_2\text{O}_7$	3,8365(1)	27,5080(7)	404,88(3)
$(\text{Pb}_{0,25}\text{Cu}_{0,75})\text{Sr}_{0,5}\text{Ba}_{1,5}(\text{Y}_{0,8}\text{Ca}_{0,2})\text{Cu}_2\text{O}_7$	3,8363(7)	27,50(1)	404,7(3)
$(\text{Pb}_{0,75}\text{Cu}_{0,25})\text{Ba}_2(\text{Y}_{0,2}\text{Ca}_{0,8})\text{Cu}_2\text{O}_7$	3,8367(4)	27,510(4)	405,0(1)
$(\text{Pb}_{0,75}\text{Cu}_{0,25})\text{Ba}_2(\text{Y}_{0,3}\text{Ca}_{0,7})\text{Cu}_2\text{O}_7$	3,8359(4)	27,510(3)	404,8(1)

Резистивні вимірювання зразків даної системи в інтервалі температур 77–300 K показали, що надпровідний перехід при температурі вище 77 K не спостерігається, проте з вигляду кривої ми можемо бачити, що він є надпровідним при температурі нижче 77 K. В літературі повідомлялися, що критичні температури для зразків з подібним типом заміщення нижче 72 K [9].

Методом просвічуючої електронної мікроскопії було досліджено мікроструктуру зразків $(\text{Pb}_{0,5}\text{Cu}_{0,5})\text{SrBa}(\text{Y}_{0,5}\text{Ca}_{0,5})\text{Cu}_2\text{O}_7$, $(\text{Pb}_{0,25}\text{Cu}_{0,75})\text{Sr}_{0,5}\text{Ba}_{1,5}(\text{Y}_{0,8}\text{Ca}_{0,2})\text{Cu}_2\text{O}_7$, $(\text{Pb}_{0,75}\text{Cu}_{0,25})\text{Ba}_2(\text{Y}_{0,2}\text{Ca}_{0,8})\text{Cu}_2\text{O}_7$, $(\text{Pb}_{0,75}\text{Cu}_{0,25})\text{Ba}_2(\text{Y}_{0,3}\text{Ca}_{0,7})\text{Cu}_2\text{O}_7$. Показано, що структура зразка $(\text{Pb}_{0,5}\text{Cu}_{0,5})\text{SrBa}(\text{Y}_{0,5}\text{Ca}_{0,5})\text{Cu}_2\text{O}_7$ (рис.1а) є достатньо однорідною і для неї характерні досить чіткі зерна з середнім розміром зерна < 1 мкм. Порівняння даних рентгенофазового аналізу і просвічуючої електронної мікроскопії дозволяє говорити про те, що склад зразків відповідає фазі Pb 1212.

Рентгенографічні дослідження зразків наведених складів, показали, що серед одержаних нами зразків найбільш оптимальним за параметрами є $(\text{Pb}_{0,5}\text{Cu}_{0,5})\text{SrBa}(\text{Y}_{0,5}\text{Ca}_{0,5})\text{Cu}_2\text{O}_7$, який і було взято, як основу для наших подальших досліджень.

З літератури відомо, що варіювання катіонного складу, зокрема заміщення Pb^{2+} на Bi^{3+} , може привести до збільшення густини критичного струму в даних зразках, тому і наступним етапом нашої роботи був синтез зразків складу $(\text{Pb}_{0,5-x}\text{Bi}_x\text{Cu}_{0,5})\text{SrBa}(\text{Y}_{0,5}\text{Ca}_{0,5})\text{Cu}_2\text{O}_7$, $0 \leq x \leq 0,3$.

Рентгенофазові дослідження синтезованих зразків у системі $(\text{Pb}_{0,5-x}\text{Bi}_x\text{Cu}_{0,5})\text{SrBa}(\text{Y}_{0,5}\text{Ca}_{0,5})\text{Cu}_2\text{O}_7$, показали, що область гомогенності становить $0 \leq x \leq 0,3$ (рис. 2). Із збільшенням значення x у зразках поряд з фазою Pb 1212 спостерігаються домішки фази CuO , Bi_2O_3 , при цьому відбувається зміна параметрів кристалічної ґратки в порівнянні з чистою Pb 1212 фазою.

Для всіх одержаних зразків було розраховано параметри елементарної комірки. Зі збільшенням ступеня заміщення x спостерігається збільшення параметру c та об'єму елементарної комірки, при одночасному зменшенні параметру a (табл. 2), що пов'язано з можливим переходом $\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}^{4+}$ і утворення катіону Pb^{4+} ($r(\text{Pb}^{4+}) = 0,94 \text{ Å}$, КЧ = 8), радіус якого менший за радіус Bi^{3+} ($r(\text{Bi}^{3+}) = 1,17 \text{ Å}$, КЧ = 8). Радіуси подаються за системою радіусів Шенона.

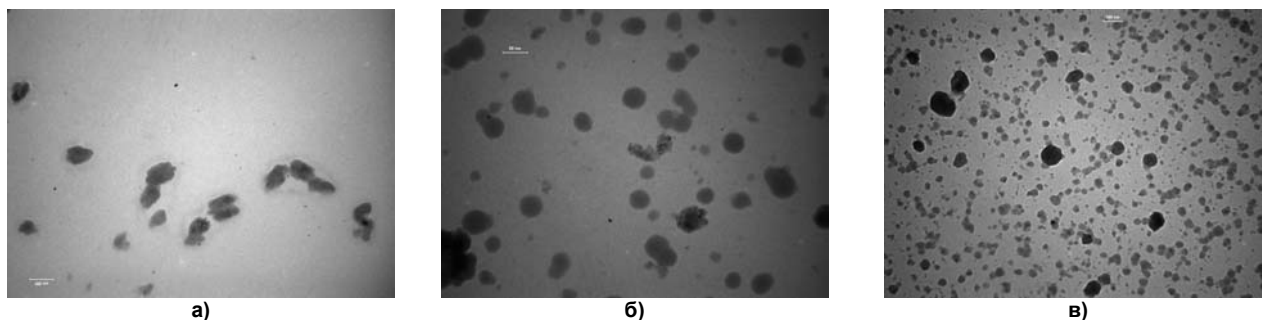


Рис. 1 ПЕМ фотографії зразків складу $(\text{Pb}_{0,5}\text{Cu}_{0,5})\text{SrBa}(\text{Y}_{0,5}\text{Ca}_{0,5})\text{Cu}_2\text{O}_7$ (а), $(\text{Pb}_{0,2}\text{Bi}_{0,3}\text{Cu}_{0,5})\text{SrBa}(\text{Y}_{0,5}\text{Ca}_{0,5})\text{Cu}_2\text{O}_7$ (б) та $(\text{Pb}_{0,3}\text{Bi}_{0,2}\text{Cu}_{0,5})\text{SrBa}(\text{Y}_{0,5}\text{Ca}_{0,5})\text{Cu}_2\text{O}_7$ (в)

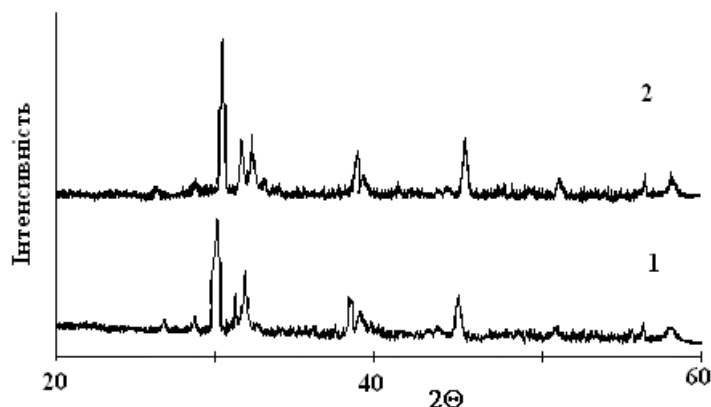


Рис. 2. Рентгенівські дифрактограми зразків $\text{Pb}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{SrBa}(\text{Y}_{0,5}\text{Ca}_{0,5})\text{Cu}_2\text{O}_7$ (1) та $(\text{Pb}_{0,2}\text{Bi}_{0,3}\text{Cu}_{0,5})\text{SrBa}(\text{Y}_{0,5}\text{Ca}_{0,5})\text{Cu}_2\text{O}_7$ (2).

Таблиця 2

Залежність параметрів елементарної комірки для зразків складу
($Pb_{0,5-x}Bi_xCu_{0,5}SrBa(Y_{0,5}Ca_{0,5})Cu_2O_7$, $0 \leq x \leq 0,3$ від ступеня заміщення

Склад	Параметри елементарної комірки		
	a, Å	c, Å	V, Å ³
($Pb_{0,4}Bi_{0,1}Cu_{0,5}SrBa(Y_{0,5}Ca_{0,5})Cu_2O_7$	3,85(1)	27,37(8)	405(5)
($Pb_{0,3}Bi_{0,2}Cu_{0,5}SrBa(Y_{0,5}Ca_{0,5})Cu_2O_7$	3,83(1)	27,48(8)	405(4)
($Pb_{0,2}Bi_{0,3}Cu_{0,5}SrBa(Y_{0,5}Ca_{0,5})Cu_2O_7$	3,83(1)	27,50(6)	406(3)

Резистивні вимірювання зразків складу ($Pb_{0,5-x}Bi_xCu_{0,5}SrBa(Y_{0,5}Ca_{0,5})Cu_2O_7$, $0 \leq x \leq 0,3$ в інтервалі температур 77–300 К показали, що надпровідний перехід при температурі вище 77 К, як і у попередньому випадку, не досягається.

Для уточнення складу фаз за даними рентгенофазового аналізу методом просвічуючої електронної мікроскопії було досліджено мікроструктуру зразків ($Pb_{0,5-x}Bi_xCu_{0,5}SrBa(Y_{0,5}Ca_{0,5})Cu_2O_7$, $0 \leq x \leq 0,3$. Показано, що структура зразка ($(Pb_{0,2}Bi_{0,3}Cu_{0,5}SrBa(Y_{0,5}Ca_{0,5})Cu_2O_7$ (б) та ($Pb_{0,3}Bi_{0,2}Cu_{0,5}SrBa(Y_{0,5}Ca_{0,5})Cu_2O_7$ (в). (рис. 1 б, в) є достатньо однорідною і для неї характерні досить чіткі зерна з середнім розміром зерна < 1 мкм.

Таким чином, одержані дані свідчать про існування зв'язку між ступенем заміщення x та параметрами елементарної комірки, зокрема зі збільшенням ступеня заміщення x спостерігається збільшення об'єму елементарної комірки та показано, що одним з головних факторів, який впливає на кристалографічні особливості у даній системі, є співвідношення катіонів Pb:Cu:Bi.

Список використаних джерел

1. Мороз А.Л., Синтез и исследование сверхпроводящих купратов на основе $PbSrYCaCuO$ фазы 1212 / Мороз А.Л., Недилько С.А. // Журн. неорг. химии. – 1997. – Т. 42. – № 2. – С. 181–183.
2. Недилько С.А. Синтез и исследование монокристаллов сверхпроводящего купрата $PbSrYCaCuO$ фазы 1212 / Недилько С.А., Мороз А.Л. // Укр. хим. журн. – 1996. – Т. 62. – № 9. – С. 7–9.
3. Шарло Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений. – М.: Химия, 1969. – 1206 с.

Т. Войтенко, канд. хим. наук, С. Недилько, д-р хим. наук, КНУ імені Тараса Шевченка, Київ,
О. Головченко, ассистент,
Национальный медицинский университет имени А.А. Богомольца, Київ,
М. Зеленько, канд. хим. наук,
КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

ВЛИЯНИЕ ЗАМЕЩЕНИЯ РЬ/БИ НА СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ ТИПА РЬ1212

Твердофазным методом синтезирована серия образцов ВТСП керамики состава $Pb_{1-x}Cu_xSr_2(Y_{1-x}Ca_x)Cu_2O_{7-δ}$, ($Pb1212$) $0 \leq x \leq 0,3$. Исследована зависимость параметров кристаллической решетки системы от степени замещения x . Резистивные измерения образцов данной системы в интервале температур 77–300 К показали, что сверхпроводящий переход при температуре выше 77 К не наблюдается.

Ключевые слова: высокотемпературная сверхпроводимость, $Pb1212$, твердофазный синтез.

T. Voitenko, PhD, S. Nedilko, Professor,
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv,
O. Golovchenko,
Bogomolets National Medical University, Kyiv,
M. Zelenko, PhD,
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

INFLUENCE OF Pb/Bi SUBSTITUTIONS ON THE PROPERTIES OF Pb1212 COMPOUNDS

Polycrystalline samples of $(Pb_{1-x}Cu_x)Sr_2(Y_{1-x}Ca_x)Cu_2O_{7-δ}$, ($Pb1212$) $0 \leq x \leq 0,3$ were prepared to study the influence of Pb/Bi substitution on its physical properties. Ceramic HTSC samples of $(Pb_{1-x}Cu_x)Sr_2(Y_{1-x}Ca_x)Cu_2O_{7-δ}$, ($Pb1212$) $0 \leq x \leq 0,3$ were synthesized by standart solid-state reaction from the starting materials Bi_2O_3 , PbO , $SrCO_3$, Y_2O_3 , $CaCO_3$ and CuO . In the first stage a mixture of powders taken in stoichiometric ratio calculated carefully grinded in the agate mortar and annealed in porcelain crucibles in a muffle furnace for 48 hours at 900°C in the disappearance of the characteristic absorption bands of CO_3^{2-} in IR spectra (with intermediate grinding). After that the powder was properly mixed in agate mortars and pressed into pellets. The pellets were sintered for 72 hour at temperatures 850–900°C in air. A second annealing was performed at 750°C in flowing O_2 for 8 h. The X-Ray diffraction patterns reveals that all the compounds are crystallized in space group $P4/mmm$ $R123$ structure and show mainly the formation of the tetragonal $Pb1212$ phase. Dependence of lattice parameters from the displacement degree x was studied. Change of lattice parameters related to a possible transition Pb^{2+}/Pb^{4+} . It's adjusted that for solid solutions $(Pb_{1-x}Cu_x)Sr_2(Y_{1-x}Ca_x)Cu_2O_{7-δ}$, ($Pb1212$) $0 \leq x \leq 0,3$ have superconductivity properties in temperature interval bellow 77–300 K. Our study reveals that superconductivity and structure stabilization in Pb-based are more critical to sintering conditions than other cuprates. The SEM images of the objects under investigation show particles of different shape which have diameter 1 μm. Therefore, findings suggest that with increasing degree of substitution x an increase in the volume of the unit cell is shown that one of the main factors that affect the crystallographic features of this system is the ratio of cations Pb: Cu: Bi.

Key words: high temperature superconductors, $Pb1212$, solid-state synthesis.

4. Шварценбах. Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. – М.: Химия, 1970. – 360 с.
5. Adachi S. Study on annealing treatment and Sr/Ca for Pb - Sr - Y - Ca - Cu - O ceramics with "1212" structure / Adachi S., Adachi H., Setsune K. et al // Jpn. J. Appl. Phys. – 1991. – V. 30. – № 4B. – P. L690–L693.
6. Beals T.P. Properties and substitutional chemistry of layered lead cuprate superconductors. // J. Mater. Chem. – 1998. – V.8. – № 1. – P.1–12.
7. Cava R.J., Superconductivity near 70 K in a new family of layered copper oxides / Cava R.J., Baltogg B., Craewick J.J. et al. // Nature. – 1988. – V. 336. № 6196. – P. 211–214.
8. Dabkowski A., Growth and characterization of superconducting single crystals of layered 1212 $PbSrYCaCu$ oxide / Dabkowski A., Dabkowski H., Greedan J.E. et al // J. Cryst. Growth. – 1993. – V. 126. – № 2–3. – P. 471–479.
9. Herbert C. $YBaCuO$ and $REBaCuO$ HTS for applications // Int. J. Appl. Ceram. Tec. – 2007. – V. 4. – P. 203–216.
10. Maeda T., Substitution effects of calcium for strontium in lead-based layered copper oxides, lead copper strontium yttrium calcium cuprate ($Pb_{(1-x)/2}Cu_{(1-x)/2}Sr_2(Y_{1-x}Ca_x)Cu_2O_{7+δ}$ / Maeda T., Sakuyama K., Isava K. S. et al. // Physica C. – 1991. – V. 185–189 (Pt.1). – P. 687–688.
11. Maeda T. Oxide superconductor and its manufacturing method / Maeda T., Sakujama K., Koriyama S. et al. // International Superconductivity Technology Center 14 Jun. – 1990. – 19 p.
12. Rouillon T. Superconductivity up to 100 K in lead cuprates: a new superconductor $Pb_{0,5}Sr_{2,5}Y_{0,5}Ca_{0,5}Cu_2O_{7-δ}$ / Rouillon T., Provost J., Hervieu M. et al. // Physica C. – 1989. – V. 159. – P. 201–209.
13. Sheng Z.Z. Bulk superconductivity at 120 K in the thallium-calcium/barium-copper-oxygen (Tl-Ca/Ba-Cu-O) system / Sheng Z.Z., Hermann A.M. // Nature. – 1988. – V. 332, № 6160. – P. 138–139.
14. Wu M.K. Superconductivity at 93 K in a new mixed-phase yttrium-barium-copper-oxygen compound system at ambient pressure / Wu M.K., Ashburn J.R., Torng C.J. et al // Phys. Rev. Lett. – 1987. – V. 58, № 9. – P.908–910.

Надійшла до редколегії 30.12.13

УДК:678.01:546.562:544.537:544.163:538.956

З. Гаголкіна, мол. наук. співроб., Е. Лобко, мол. наук. співроб.,
Н. Козак, канд. хім. наук, Ю. Гомза, канд. хім. наук, В. Клепко, д-р фіз.-мат. наук,
Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, Київ
В. Кокозей, д-р хім. наук, С. Петрусенко, канд. хім. наук, О. Стецюк, студ.
КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

ВПЛИВ ВВЕДЕННЯ *IN SITU* ГЕТЕРОПОЛІАДЕРНИХ КОМПЛЕКСІВ Cu_3Mn НА СТРУКТУРУ ТА ВЛАСТИВОСТІ СІТЧАСТИХ ПОЛІУРЕТАНІВ

Розглянуто вплив гетерополіадерних комплексів з фрагментом Cu_3Mn , введених у сітчасті поліуретани, на структуру, термічні та механічні характеристики отриманих систем. Встановлено, що модифікування поліуретанів гетерополіадерними комплексами Cu_3Mn , веде до зростання рівня гетерогенності в системі та періоду в розташуванні областей гетерогенності, а також підвищує або не погіршує термостійкість та приводить до зростання діелектричної провідності систем на 1,5–2 порядки за рахунок підвищення сегментальної рухливості олігоетерної складової поліуретанів.

Ключові слова: поліуретани, гетерополіадерні комплекси, міцність на розрив, рівень гетерогенності, термостійкість, діелектрична провідність.

Вступ. Модифікування поліуретанів сполуками металів суттєво впливає на структуру і властивості (зокрема, на адсорбцію вологи та електропровідність) отриманих гібридних систем [1–4]. Це викликає підвищений інтерес до таких матеріалів завдяки їх потенційно можливому використанню у металокомплексному каталізі [1–2] та створенні полімерів з електронним [3–4], йонним механізмом провідності [1–2] та покращеними механічними властивостями [5].

При модифікуванні поліуретансечовин солями CuCl_2 та FeCl_3 в об'ємі досліджуваних полімерних систем утворюються мікрообласті гетерогенності великого розміру, існування яких пояснюється появою полімер-металічних координаційних центрів за участю йонів металів та жорстких сегментів уретанового ланцюга [6]. Для поліуретанів з введеними *in situ* гетерополіадерними комплексами з металоцентрами CuNiCo [7] показано наявність просторово впорядкованих областей з розмірами значно вищими, ніж у вихідних систем (крім поліуретану, модифікованого $[\text{Cu}_2\text{Zn}_2(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2(\text{HDea})_4]\text{Br}_2$ (де HDea – депротонований залишок діетаноламіну), для якого спостерігається порушення двофазної структури). Підвищення рівня структурної гетерогенності, порівняно з вихідними системами, спостерігалось і для поліуретанів, модифікованих ацетилацетонатами перехідних металів та гетерополіадерним комплексом з фрагментом Cu_2Zn [8].

Продовжуючи вивчати особливості модифікації поліуретанів різнометалічними координаційними сполуками ми дослідили вплив комплексів з фрагментом Cu_3Mn на структуру та властивості сітчастих поліуретанів.

Експериментальна частина. Синтез сегментованих сітчастих поліуретанів (СПУ) проводили у дві стадії [9]. На першій стадії синтезували форполімер на основі поліпропіленгліколю (ППГ) з молекулярною масою 1000 та толуїлендіізоціанату (суміш 2,4-/2,6- ізомерів (80/20)).

На другій стадії проводили реакцію зшивання триметилпропаном. Гетерополіадерні комплекси металів вводили в кількості 1% мас. до реакційної суміші у вигляді розчинів у диметилформаміді (ДМФА) з метою гомогенного розподілу модифікатора у полімерній матриці.

Як металовмісні модифікатори були використані наступні гетерополіадерні комплекси металів: $[\text{Cu}_3\text{Mn}(\text{L})_4(\text{CH}_3\text{OH})_3]_3$, $[\text{Cu}_3\text{Mn}(\text{L})_4(\text{CH}_3\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_3]\text{Br}$, $[\text{Cu}_3\text{Mn}(\text{L})_4(\text{CH}_3\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})]\text{NCS} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}_3\text{Mn}(\text{L})_4(\text{H}_2\text{O})_3]\text{BF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, де L – продукт конденсації саліцилового альдегіду та моноетаноламіну. Надалі в тексті СПУ, модифіковані вищевказаними гетерополіадерними комплексами металів будуть позначені як СПУ-1, СПУ-2, СПУ-3, СПУ-4, відповідно. Вихідний немодифікований сітчастий поліуретан буде позначено як СПУ-0.

Одержані СПУ є еластичними плівками, однорідно забарвленими в колір модифікатора.

Ширококутові дифрактограми були зняті на дифрактометрі ДРОН-2.0 у випромінюванні мідного анода з нікелевим фільтром у перевинному пучку. Оптична схема дифрактометра була модифікована для проведення зйомки на просвіт [11]. Реєстрація розсіяної інтенсивності проводилася в режимі покрокового сканування сцинтиляційного детектора в діапазоні кутів від 5 до 40°.

Криві малокутового розсіювання рентгенівських променів отримували у вакуумній камері типу Кратки у випромінюванні мідного анода, що був монохроматизований повним внутрішнім відображенням і нікелевим фільтром. Зйомка проводилася в режимі багаторазового покрокового сканування сцинтиляційного детектора в діапазоні кутів розсіювання від 0,03 до 4,00°, що відповідає величинам хвильового вектора (q) від 0,022 до 2,860 nm^{-1} . При цьому забезпечується можливість вивчення мікрогетерогенних утворень (ділянок з більшою чи меншою, ніж у матриці щільністю, або мікропорожнечі) з характеристичними розмірами (визначеними як π/q) від 2 до 280 нм. Попередня обробка кривих проводилася за допомогою програми FFSAXS [12]. При цьому використовувалися процедури видалення фонового розсіювання камерою і матеріалом вікон кювети, нормування розсіяної інтенсивності до абсолютних одиниць і введення колімаційної поправки.

Дослідження впливу введених *in situ* гетерополіадерних комплексів Cu_3Mn на термоокисну деструкцію СПУ, порівняно з немодифікованим СПУ-0 здійснювали методом термогравіметрії. Термогравіметричний аналіз проводили з використанням дериватографа Derivatograph Q-1500D system F.Paulik, J.Paulik, L.Erdey в інтервалі температур від 20 до 700°C в атмосфері повітря при одночасному видаленні газоподібних продуктів деструкції. Температурні інтервали стадій розкладу оцінювали з диференціальних кривих втрати маси (ДТГ), враховуючи той факт, що площа піка під кривою ДТГ пропорційна втраті маси на відповідній стадії (ТГ), а ступінь розділення стадій на кривих ДТГ істотно перевищує можливості інтегральних кривих втрати ваги (ТГ).

Механічні дослідження проводились згідно з [13] на розривній машині Р-50 при навантаженні 0,5 кН). Швидкість розтягнення складала 10 мм/хв.

Дослідження діелектричних властивостей СПУ проводили у частотному діапазоні 10^2 – 10^5 Гц з використанням діелектричного спектрометра на базі мосту змінного струму Р5083. Аналіз експериментальних даних проводили у рамках традиційного підходу з використанням формалізмів різного типу: діелектричної проникності (ϵ') і втрат (ϵ''), комплексної провідності (σ^*), електричних модулів (M' , M'') та імпедансів (Z' , Z'') [14].

Результати та обговорення. На рис. 1 наведено ширококутова дифрактограма для СПУ-1. Ця крива є типовою для вихідних і модифікованих СПУ. На рис. 1

видно присутність дифузного аморфного гало з максимумом при кутовому положенні 20° . Це вказує на аморфну будову модифікованого СПУ. Бреґівський період для всіх досліджуваних зразків становить 0,44 нм.

На рис. 2 наведено профілі малокутового розсіювання рентгенівських променів (МКРРП) для вихідного та модифікованих СПУ. У табл. 1 наведено параметри мікрогетерогенної будови досліджуваних СПУ.

З рис. 2 видно наявність максимумів в діапазоні $1,5-2,5 \text{ nm}^{-1}$, що відповідають за формування просторово-впорядкованої структури в СПУ з періодичністю в розташуванні областей з різною величиною електронної густини від 3,1 до 3,7 нм (табл. 1). При цьому для СПУ-2 та СПУ-4 (рис. 2, криві 2 та 3) спостерігається збільшення інтенсивності та зсув максимумів в сторону менших кутів, порівняно з відповідними характеристиками для інших досліджуваних СПУ. Це вказує на зростання рівня гетерогенності та формування структур з порівняно більшою періодичністю в розташуванні областей гетерогенності, що пов'язано з комплексоутворенням між функціональними групами ПУ та гетерополіядерними сполуками металів [5]. Таке зростання гетерогенності поліуретанів при модифікуванні підтверджується збільшенням їх серед-

нього квадрату флуктуації електронної густини ($\langle \Delta \rho^2 \rangle$), порівняно з СПУ-0 (табл. 1).

Введення комплексів металів в полімерну матрицю може мати значний вплив на механічні властивості металовмісних полімерів [5–6, 10]. Механічні характеристики модифікованих досліджуваними гетерополіядерними комплексами СПУ наведено в табл. 2. Одержані значення міцності на розрив (σ) та відносного подовження при розриві (ϵ_p), а також розраховані значення модуля Юнга (E) для металовмісних СПУ (табл. 3) є характерними для сегментованих ПУ [10].

Присутність гетерополіядерних сполук металів у полімері в загальному випадку веде до зменшення значень σ та E і зростання ϵ_p , порівняно з відповідними значеннями для СПУ-0. Так, для СПУ-2 спостерігається зростання параметру ϵ_p майже в 2 рази (з 468 до 858%). Значення ϵ_p для СПУ-4, на відміну від інших систем, зменшуються.

Вплив гетерополіядерних комплексів металів на термостійкість та термоокисну деструкцію СПУ досліджували методом термогравіметрії. На рис. 3. наведено типові диференційні криві термогравіметричного аналізу (ДТГ) досліджуваних систем.

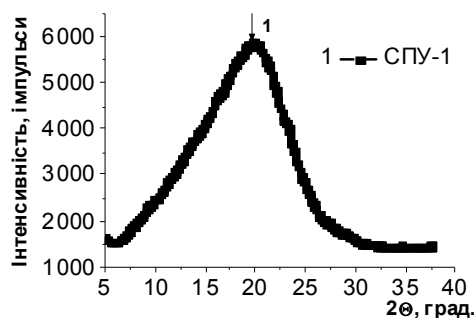


Рис. 1. Профіль ШКРРП для СПУ-1

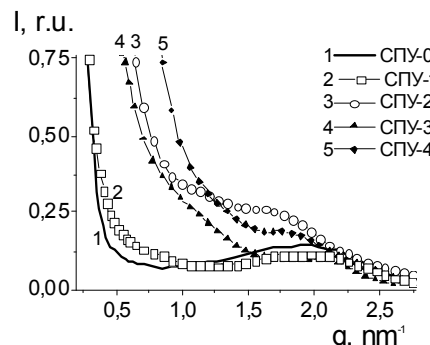


Рис. 2. Профілі МКРРП для СПУ-0 (1), СПУ-1 (2), СПУ-2 (3), СПУ-3 (4) та СПУ-4 (5).

Таблиця 1

Параметри мікрогетерогенної структури вихідного та модифікованих СПУ			
Система	q, nm^{-1}	d, nm	$\langle \Delta \rho^2 \rangle \cdot 10^3, \text{моль} \cdot \text{e}^2 / \text{см}^6$
СПУ - 0	1,9	3,3	0,121
СПУ - 1	1,9	3,3	0,172
СПУ - 2	1,7	3,7	0,279
СПУ - 3	2,0	3,1	0,177
СПУ - 4	1,8	3,6	0,337

Таблиця 2

Значення механічних параметрів для вихідного та модифікованих СПУ			
Система	$\sigma, \text{МПа}$	$\epsilon_p, \%$	$E, \text{МПа}$
СПУ-0	6,6	468	0,12
СПУ- 1	4,7	626	0,07
СПУ- 2	3,5	858	0,07
СПУ- 3	3,0	502	0,07
СПУ- 4	3,9	389	0,13

Таблиця 3

Параметри інтенсивних стадій термоокисної деструкції для вихідного та модифікованих СПУ							
Система	II стадія			III стадія			$T_{d10\%}, ^\circ\text{C}$
	Втрата маси, %	$T_n - T_{K2}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{макс}}, ^\circ\text{C}$	Втрата маси, %	$T_n - T_{K2}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{макс}}, ^\circ\text{C}$	
СПУ-0	16,4	210-285	276	84,4	265-400	355	267
СПУ- 1	39	215-335	280	85	305-400	360	265
СПУ-2	44,3	250-330	290	86,4	295-400	350	258
СПУ- 3	26,4	200-310	285	84,8	275-400	360	263
СПУ- 4	45	210-340	290	84,7	270-400	360	267

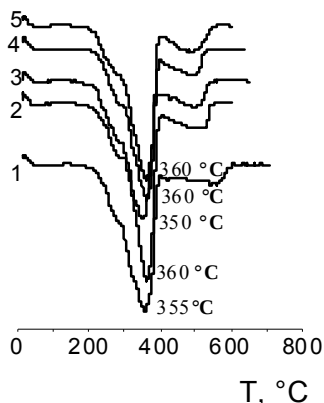


Рис. 3. Криві ДТГ для СПУ-0 (1), СПУ-1 (2), СПУ-2 (3), СПУ-3 (4) та СПУ-4 (5)

Для досліджуваних металовмісних СПУ можна виділити чотири основні стадії термоокисної деструкції (рис. 3). На першій стадії в температурному інтервалі 30–100 °C відбувається видалення залишків молекул розчинника (до 1,0% мас.). Друга стадія з температурним інтервалом 200–340 °C відповідає термоокисній деструкції уретанових зв'язків. Третя стадія, що характеризується найінтенсивнішою втратою маси та найпомітнішим тепловим ефектом в діапазоні температур 265–400 °C, пов'язана з термоокисною деструкцією олігоетерної компоненти. Четверта стадія пов'язана з вигоранням вуглецевого каркасу [2]. Оскільки для експлуатаційних властивостей матеріалів на основі досліджуваних СПУ найбільш показовими є друга та третя стадії термоокисної деструкції, в подальшому ми зосередимо увагу на їх температурних характеристиках (табл. 3, рис. 3).

З даних табл. 3 видно, що втрата маси на II стадії термодеструкції для СПУ-0 (16,4%) менша за втрату маси для всіх модифікованих СПУ. При цьому спостерігається зсув температури початку (T_n) II стадії термодеструкції на 5 °C (для СПУ-1 та 40 °C (для СПУ-2 в бік вищих температур, а також підвищення температури кінця (T_k) II стадії на 45 °C (СПУ-2), 55 °C (СПУ-4), 50 °C (СПУ-1) та 25 °C (СПУ-3), порівняно з відповідними параметрами для СПУ-0. Температура при максимальній швидкості деструкції (T_{max}) для модифікованих систем зсувається в бік вищих температур на 4–14 °C. Збільшення T_{max} для досліджуваних зразків відбувається в такому ряду:

СПУ-0 > СПУ-1 > СПУ-3 > СПУ-2 = СПУ-4.

Разом з тим відбувається розширення температурного інтервалу деструкції (ΔT) для II стадії. При цьому температура, при якій відбувається 10% втрати маси систем ($T_{d10\%}$) (табл. 3), для всіх систем приблизно однакова (крім СПУ-2). Тобто, термостійкість систем при модифікуванні не погіршується.

Для III стадії було помічено, що для модифікованих СПУ T_n зсувається у бік вищих температур на 5–30 °C, порівняно з СПУ-0. При цьому T_k цієї стадії не змінюється (400 °C). Також відбувається звуження ΔT на 5–20 °C.

Температурні залежності провідності при постійному струмі σ_{dc} для СПУ наведено на рис. 4.

Як видно з рис. 4 провідність при постійному струмі (σ_{dc}) для СПУ зростає зі збільшенням температури на 1,5–2 порядки. Таке підвищення провідності зі зростанням температури є характерним для йонного типу провідності та, в даному випадку, пов'язано зі збільшенням сегментальної рухливості гнучких сегментів СПУ (олігоетерної компоненти) [8], які є джерелами протонів за рахунок яких може зростати провідність [9].

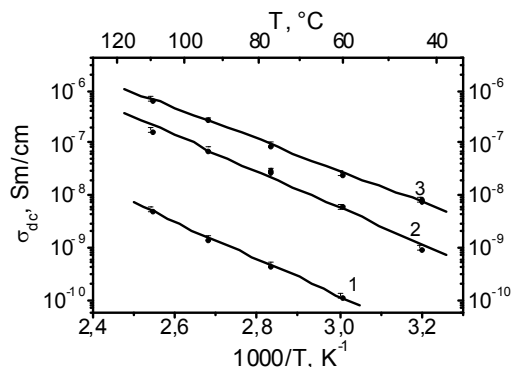


Рис. 4. Залежність σ_{dc} від $1000/T$ для СПУ-0 (1), СПУ-2 (2), СПУ-4 (3)

Висновки. Таким чином, введення гетерополіядерних комплексів з фрагментом Cu_3Mn у сітчасті поліуретани веде до зростання рівня гетерогенності в системі та збільшення періоду в розташуванні областей гетерогенності до 3,7 нм, порівняно з вихідними системами. При цьому модифікування поліуретанів металокомплексом не погіршує або покращує термостійкість до 10 °C та приводить до зростання на 1,5–2 порядки діелектричної провідності систем. Проте, разом з тим відбувається зниження значень міцності на розрив досліджуваних плівок.

Дослідження проведено при підтримці ДФФД України (проект 54.3/005).

Перелік використаних джерел

1. Formation of Nanostructures in Multicomponent Systems Based on Organic Polymer and Coordination Metal Compound / Kozak N., Nizelskii Y., Mnikh N. et al. // *Macromol. Symp.* – 2006. – № 46. – P. 243–262.
2. Kozak N.V. Bottom-up nanostructured segmented polyurethanes with immobilized in situ transition and rare-earth metal chelate compounds – polymer topology – structure and properties relationship / Kozak N.V., Lobko Eu.V. // *Polyurethane / InTech.* – Croatia, 2012. – P. 51–78.
3. Electrophysical properties of coordination compounds based on cobalt(II) and manganese(II) chlorides and ϵ -caprolactam / Davletbaeva I.M., Khairutdinov A.R., Bylinkin R.A. et al. // *Russ. J. Appl. Chem.* – 2001. – № 74. – P. 805–808.
4. Davletbaev R.S., Davletbaeva I.M., Gumerova I.O. The modification of polyurethanes by highly ordered coordination compounds of transition metals // *Polyurethane / InTech.* – Croatia, 2012. – C. 33–50.
5. Наноструктурування в поліуретанах з полімеріммобілізованими in situ комплексами металів / Нізельський Ю.В., Скакун Н.В., Козак та ін. // *Полімерний журнал.* – 2007. – № 3. – С. 445–464.
6. Штомпель В.И. Структура линейных полиуретанов / Штомпель В.И., Керча Ю.Ю. – К., 2007.
7. Наноструктурування в поліуретанах з полімеріммобілізованими in situ комплексами металів / Нізельський Ю.В., Скакун Н.В., Штомпель В.И. та ін. // *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології.* – 2005. – № 2. – С. 445–464.
8. Скакун Ю.В. Структура і властивості поліетеруретанів, сформованих у присутності моно- і полігетероядерних комплексів: Автореф. дис. ... канд. хім. наук. – К., 2008.
9. Dielectric conductivity of cross-linked polyurethanes, modified with heteropolynuclear Cu_3Mn complexes / Gagolkina Z.O., Lobko Eu.V., Fomenko A.O. et al. // *Kyiv-Toulouse: Proceedings of the VII International scientific conference.*, Kiev, 2013. – К.: 2014. – P. 96–101.
10. Козак Н.В. Фізико-механічні властивості сітчастих та лінійних поліуретанів, модифікованих координаційними сполуками металів / Козак Н.В., Лобко Є.В., Клепко В.В. // *ВХИХТ.* – 2012. – № 1. – С. 46–51.
11. Липатов Ю.С., Шилов В.В., Гомза Ю.П., Кругляк Н.Е. Рентгенографические методы изучения полимерных систем. – К., Наукова думка, 1982. – 296 с.
12. Vonk C.G. FFSAXSs Program for the the Processing of Small-Angle X-ray Scattering Data. – Geleen, 1974.
13. ГОСТ 14236-81 Пленки полимерные. Метод испытания на растяжение. – М., 1981.
14. Блайт Э.Р., Блур Д. Электрические свойства полимеров. – М.: Физматлит, 2008.
15. Baker R.E. Mobility and Conductivity of Ions in and into Polymeric Solids // *Pure Appl. Chem.* – 1976. – № 46. – P. 157–170.

Надійшла до редколегії 23.05.14

З. Гаголкина, мл. науч. сотр., Е. Лобко, мл. науч. сотр.,
Н. Козак, канд. хим. наук, Ю. Гомза, канд. хим. наук
В. Клепко, д-р физ.-мат. наук,
Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины, Киев
В. Кокозей, д-р хим. наук, С. Петрусенко, канд. хим. наук, О. Стецюк, студ.
КНУ имени Тараса Шевченко, Киев

ВЛИЯНИЕ ВВЕДЕНИЯ *IN SITU* ГЕТЕРОПОЛИЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ Cu_3Mn НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА СЕТЧАТЫХ ПОЛИУРЕТАНОВ

В статье проанализирована структура, механические, диэлектрические и релаксационные свойства сетчатых полиуретанов (СПУ), модифицированных гетерополиядерными комплексами Cu_3Mn .

Согласно проведенным исследованиям, немодифицированные СПУ аморфные с Брэгговским периодом 0,44 нм. Для модифицированных систем было отмечено увеличение уровня неоднородности и формирование структур с относительно более высокой степенью гетерогенности. Брэгговский период для таких образцов возрастает от 3,1 до 3,7 нм.

Иммобилизация гетерополиядерных комплексов приводит к уменьшению значений прочности на разрыв и модуля Юнга, но увеличение значений удлинения при разрыве сравнительно с немодифицированными СПУ.

Выделяют четыре основных стадии термической окислительной деструкции исследуемых модифицированных СПУ. В отдельных случаях введение комплексов Cu_3Mn способствует увеличению термостойкости на 10 °С.

Увеличение температуры приводит к повышению уровня проводимости полиуретанов с введенными комплексами Cu_3Mn . Показано, что модификация СПУ названными комплексами вызывает увеличение подвижности полимерных цепей и, в результате, увеличение уровня проводимости. Это объясняется комплексобразованием между функциональными группами полиуретана и гетерополиядерными комплексами. Уровень диэлектрической проводимости модифицированных увеличивается на 1,5 – 2 порядка сравнительно с немодифицированными системами.

Ключевые слова: полиуретаны, гетерополиядерные комплексы, уровень гетерогенности, прочность на разрыв, термостойкость, диэлектрическая проводимость.

Z. Gagolkina, Junior Research Scientist,
Eu. Lobko, Junior Research Scientist
N. Kozak, PhD, J. Gomza, PhD, V. Klepko, Professor,
Institute of macromolecular chemistry NAS of Ukraine, Kyiv,
V. Kokozay, Professor, S. Petrusenko, PhD, O. Stetsyuk, Student
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

INFLUENCE OF *IN SITU* INTRODUCTION OF THE HETEROPOLYNUCLEAR COMPLEXES Cu_3Mn ON THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF CROSS-LINKED POLYURETHANES

In this paper the structure, thermal, mechanical, dielectric and relaxation properties of cross-linked polyurethane (CPU), modified with heteropolynuclear Cu_3Mn complexes, were analyzed.

It was shown the amorphous structure of investigated CPUs with Bragg's orders which equal 0.44 nm. It was observed the increase of heterogeneity level and the formation of structures with relatively higher order of heterogeneity for modified systems. Bragg's orders were increased from 3.1 to 3.7 nm.

The immobilization of heteropolynuclear metals' complexes in polymer generally leads to decrease in the values of tensile strength and Young's modulus and to increase of elongation at break, compared with the corresponding values for the metal-free CPU.

There are four main stages the thermo oxidation degradation for the metal-containing CPUs. The modification in situ of CPUs with heteropolynuclear metal' complexes in some cases improves the thermal stability to 10 °C.

Increasing temperature leads to an increase in the conductivity of the investigated systems.

The introduction of heteropolynuclear complexes Cu_3Mn in polyurethane leads to increasing of macro chains mobility and, as a result, to increase of conductivity level. This effect realized due to complexes formation between functional groups in polyurethane and heteropolynuclear metal' compounds. The level of dielectric conductivity at the direct current of modified CPUs were increased to 1.5–2 orders, compared with the corresponding level for metal-free CPU.

Key words: polyurethanes, heteropolynuclear complexes, order of heterogeneity, tensile strength, thermal stability, dielectric conductivity.

УДК 546.712+547.32

В. Маханькова, канд. хім. наук,
КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ БІАДЕРНОГО ПІВАЛАТНОГО КОМПЛЕКСУ МАНГАНУ(II) З 1,10-ФЕНАНТРОЛІНОМ

Методом окисного розчинення металу синтезовано біадерний комплекс мангану(II) складу $[\text{Mn}_2(\text{piv})_4(\text{phen})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$, де *piv* – півалат-аніон $(\text{CH}_3)_2\text{CCO}_2^-$, *phen* – 1,10-фенантролін. Між атомами мангану у димері наявна слабка антиферромагнітна взаємодія. Для оцінки порядку значення обмінного параметру проведено квантово-хімічні розрахунки. Методом ЕПР спектроскопії показано, що в розчині біадерні частинки є нестійкими та дисоціюють з утворенням мономерних фрагментів.

Ключові слова: манган, кристалічна будова, ЕПР спектроскопія, магнітні властивості

Вступ. Серед великої кількості поліядерних систем карбоксилатні комплекси з високоспіновими атомами 3d-металів привертають увагу дослідників не тільки як об'єкти фундаментальних досліджень, але і як сполуки, перспективні для практичного використання. Практичний інтерес до півалатних комплексів перехідних металів зумовлений в першу чергу їх високою розчинністю в органічних розчинниках, що дозволяє легко переводити іони металів у неводні середовища. Це досить важливо для одержання металвмісних плівок на поверхні різних матеріалів. Крім того, відомо, що півалатні комплекси при термічній обробці легко руйнуються, перетворюючись на оксидні системи.

Одним з вживаних підходів до створення карбоксилатвмісних поліядерних систем є додаткове введення

до складу комплексу сильно хелатуючого ліганду. При цьому важливим питанням залишається точне "дозування" кількості некарбоксилатного ліганду, щоб запобігти утворенню моноядерних комплексів. Тому використання методу окисного розчинення металу, який дозволяє вводити іони металу в реакцію поступово, є перспективним для одержання подібних поліядерних систем.

Об'єкти та методи дослідження. Синтез комплексу $[\text{Mn}_2(\text{piv})_4(\text{phen})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$. Синтез проводили за реакцією окисного розчинення металу при вільному доступі повітря. В колбу на 50 мл вносили 0,055 г (1 ммоль) порошку мангану, 0,198 г (1 ммоль) 1,10-фенантроліну моногідрату, 0,41 г (4 ммоль) півалатної кислоти $(\text{CH}_3)_2\text{CCO}_2\text{H}$, 20 мл метанолу та нагрівали при постійному перемішуванні і температурі 50–60 °С протягом

6 год. Кристали світло-коричневого кольору, придатні для РСТА, випадають з одержаного розчину через тиждень. Вихід 0,24 г (27 %).

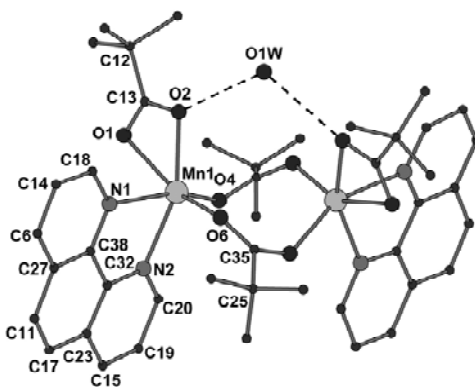
Аналіз і фізико-хімічні методи дослідження. Вміст вуглецю, азоту та водню визначали на аналізаторі Perkin-Elmer 2400 CHNS. Вміст мангану у отриманій сполуці визначено за допомогою ICP спектрометра Fisons Instruments (ARL Model 3410+). Теор.: C(59,19%) H(6,10%) N(6,28%) Mn(12,31%); практ.: C(59,0%) H(6,4%) N(6,4%) Mn(12,6%). ІЧ спектри записували в області $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ на спектрометрі з Фур'є-перетворенням Bruker 113v. Спектри ЕПР в X-діапазоні ($9,6\text{ ГГц}$) були записані на приладі Bruker E500-ELEXSYS CW-EPR при 77 К. Магнітна сприйнятливості комплексів в температурному інтервалі 1,8–300 К була досліджена на SQUID-магнетометрі MPMSXL-5. Діамагнітні поправки були розраховані з використанням констант Паскаля [1]. Рентгеноструктурний аналіз (РСТА) монокристалів був проведений в НТК "Інститут монокристалів", м. Харків (Xcalibur-3, CCD-детектор, ω -сканування). Структура вирішена прямим методом та уточнена повноматричним МНК по F або F^2 з використанням комплексів програм XTAL 3.5, SHELXTL [2] та SIR 92 у складі WinGX 1.70.

Квантово-хімічні розрахунки. Квантовохімічні розрахунки було проведено в рамках кластерного підходу за допомогою теорії функціоналу електронної густини (DFT) гібридним функціоналом B3LYP [3] у базисі def2-SVP [4]. Розрахунки проводились за допомогою комплексу програм ORCA [5, 6].

Результати та їх обговорення. В ІЧ спектрі комплексу $[\text{Mn}_2(\text{piv})_4(\text{phen})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ мультикомпонентні смуги в області $1590\text{--}1400\text{ см}^{-1}$ відповідають асиметричним та

симетричним коливанням карбоксилатних груп. [7]. Складний характер смуг свідчить про наявність кількох типів координації карбоксилатів, що було підтверджено результатами рентгеноструктурного аналізу. Смуги валентних коливань $\nu(\text{C}=\text{C})$ та $\nu(\text{C}=\text{N})$ координованого phen частково перекриваються смугами від карбоксилатних груп. Смуги при 855 та 722 см^{-1} віднесено до позаплоскостних коливань сусідніх атомів Н ароматичних кілець, "дихальним" та деформаційним коливанням phen [8].

У кристалічному стані комплекс $[\text{Mn}_2(\text{piv})_4(\text{phen})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ є центросиметричним димером, в якому атоми мангану пов'язані двома містковими карбоксилатними групами (відстань $\text{Mn}\text{--}\text{Mn}$ складає $4,212\text{ Å}$) (рис. 1). Координаційним поліедром атома мангану є викривлений октаедр, утворений двома атомами нітрогену phen, двома атомами кисню двох місткових півалатних груп та двома атомами кисню бідентатно-хелатно координованої півалатної групи у *syn-anti* конформації. Довжини зв'язків $\text{Mn}\text{--}\text{N}$ складають $2,259$ та $2,295\text{ Å}$ та є близькими до наведених в літературі для комплексів Mn(II) з phen [9, 10]. Довжини зв'язків $\text{Mn}\text{--}\text{O}$ у випадку бідентатно-хелатної координації карбоксилатної групи є подовженими ($2,170$ та $2,337\text{ Å}$) у порівнянні з містковою ($2,093$ та $2,103\text{ Å}$). Некоординована молекула води поєднана водневими зв'язками з двома атомами кисню O2 та O2' хелатно координованих карбоксилатних груп (відстань $\text{O}\text{--}\text{H}\cdots\text{O}$ складає $2,773\text{ Å}$). В кристалі біядерні молекули утворюють ланцюги за рахунок "зміщених" $\pi\text{--}\pi$ стекингових взаємодій між ароматичними системами молекул phen сусідніх молекул. Між собою ланцюги пов'язані в каркас слабкими $\text{C}\text{--}\text{H}\cdots\text{O}$ взаємодіями за участю $\text{C}\text{--}\text{H}$ груп фенантроліну та некоординованих молекул води.



Температурну залежність магнітного моменту для комплексу $[\text{Mn}_2(\text{piv})_4(\text{phen})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ наведено на рис. 3. Значення магнітного моменту при кімнатній температурі дорівнює 8,23 М.Б. та є трохи нижчим за значення, розраховане для системи $\text{Mn(II)}-\text{Mn(II)}$ з двох ізольованих атомів із спіном $S=5/2$ (8,37 М.Б.).

Для оцінки порядку енергії обмінної взаємодії між атомами мангану було проведено квантово-хімічні розрахунки. Одержане значення $J = -1,50 \text{ см}^{-1}$ свідчить про наявність слабкої антиферромагнітної взаємодії. Оскільки розраховане значення $D = -0,02$ є дуже малим і розщепленням в нульовому полі можна знехтувати, то інтерпретація магнітних властивостей комплексу була проведена з використанням ізотропного спінового гамільтоніана $H = -2JS_1S_2$.

Оскільки значення магнітного моменту при найнижчих температурах є ненульовим (а димер $\text{Mn(II)}-\text{Mn(II)}$ при $T \approx 2 \text{ K}$ має бути діамagnetним), то присутність па-

рамагнітних домішок у зразку було враховано за рівнянням:

$$\chi_{\text{total}} = (1-\alpha)\chi + \alpha \frac{Ng_{\text{par}}^2\beta^2}{3kT} S_{\text{par}}(S_{\text{par}}+1),$$

де α – частка парамагнітних домішок, $S_{\text{par}} = 1/2$, $g_{\text{par}} = 2.0$.

Моделювання було проведено в програмі Mjöllnir [11, 12] з використанням повноматричної діагоналізації спінового гамільтоніана методом найменших квадратів. Найкраще узгодження експериментальних та розрахованих даних було одержано для $J_1 = -1,10 \text{ см}^{-1}$ ($R^2 = 5.1 \times 10^{-4}$) при зафіксованому $g = 2.00$, $\alpha = 5,5\%$. Значення обмінного параметру добре узгоджується з наведеними в літературі для димерних комплексів Mn(II) , в яких металічні центри поєднані карбоксилатними групами в *syn-anti* конформації [13].

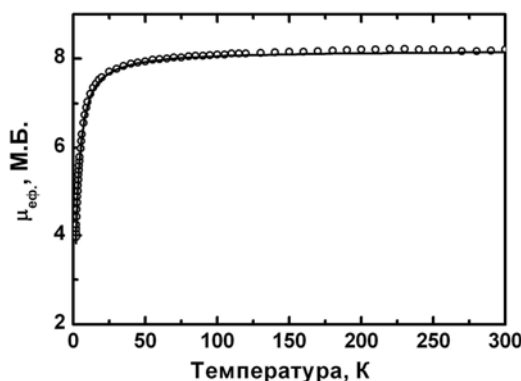


Рис. 3. Температурна залежність магнітного моменту для комплексу $[\text{Mn}_2(\text{piv})_4(\text{phen})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$

Висновки. Методом окисного розчинення металу було синтезовано комплекс $[\text{Mn}_2(\text{piv})_4(\text{phen})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$, який має молекулярну будову. В сполуці наявні два типи координації карбоксилатних груп: місткові в *syn-anti* конформації, що поєднують атоми мангану у димері, та бідентатно-хелатні. Значення обмінного параметру між центрами Mn(II) , одержане з квантово-хімічного моделювання, добре узгоджується з розрахунком при апроксимації експериментальних даних. Методом ЕПР спектроскопії показано, що димерні молекули в розчині є нестійкими та дисоціюють з утворенням мономерних фрагментів.

Список використаних джерел.

1. O'Connor C.J. Magnetochemistry: Advances in Theory and Experimentation / C.J. O'Connor // Prog. Inorg. Chem. – 1982. – V. 29. – P. 203–283.
2. Sheldrick G.M. A short history of SHELX / G. M. Sheldrick // Acta Crystallogr. – 2008. – V. 64A. – P. 112–122.
3. Becke A.D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange / A.D. Becke // J. Chem. Phys. – 1993, V. 98. – P. 5658–5652.
4. Schaefer A. Fully Optimized Contracted Gaussian Basis Sets for Atoms Li to Kr. / A. Schaefer, H. Horn, R. Ahlrichs // J. Chem. Phys. – 1992. – V. 97, N. 4. – P. 2571–2577.
5. Neese F. 2012 ORCA 2.9.0. <http://www.mpibac.mpg.de/bac/logins/neese/description.php>.

6. Neese F. The ORCA Program System / F. Neese // Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci. – 2012. – V. 2. – PP. 73–78.
7. Nakamoto K. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Part B, 6th ed. / K. Nakamoto. – NJ: Wiley, 2009. – 424 p.
8. Novel hydrogen-bonded and $\pi-\pi$ interaction networks generated from the reaction of copper(II) chloride hydrates with heterocyclic diimines (2,2'-bipyridine, 1,10-phenanthroline) and bidentate diamine (ethylenediamine) / H.-Y. Mao, X.-Q. Shen, G. Li et al. // Polyhedron – 2004. – V. 23. – P. 1961–1967.
9. Hueso-Urena F., Crystal structures of two 1 : 1 complexes of manganese(II) with 1,10-phenanthroline, containing coordinated and uncoordinated sulfate anions / F. Hueso-Urena, S.B. Jimenez-Pulido, J.N. Low, M.N. Moreno-Carretero // J. Coord. Chem. – 2001. – V. 53. – P. 317–327.
10. Synthesis, Structure and Fluorescence of Two Novel Manganese (II) and Zinc(II) –1,3,5-benzene tricarboxylate Coordination Polymers: Extended 3D Supramolecular Architectures Stabilised by Hydrogen Bonding / A. Majumder, S. Shit, C.R. Choudhury et al. // Inorg. Chim. Acta. – 2005. – V. 358. – P. 3855–3864.
11. Litvinenko A.S. Effect of spin-orbit coupling on the magnetic susceptibility of polynuclear complexes of 3d metals containing a Co^{2+} ion / A.S. Litvinenko, E.A. Mikhaleva, S.V. Kolotilov, V.V. Pavlishchuk // Theor. Exp. Chem. – 2011. – V. 46, N. 6. – P. 422–428.
12. Topology control of porous coordination polymers by building block symmetry / R.A. Polunin, S.V. Kolotilov, M.A. Kiskin et al. // Eur. J. Inorg. Chem. – 2010. – V. 32. – P. 5055–5057.
13. Magneto-structural correlations in 2D and 3D extended structures of manganese(II)-malonate systems / T. K. Maji, S. Sain, G. Mostafaet al. // Inorg. Chem. – 2003. – V. 42, 709–716.

Надійшла до редколегії 04.07.14

В. Маханькова, канд. хим. наук,
КНУ имени Тараса Шевченко, Киев

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЯ БИЯДЕРНОГО ПИВАЛАТНОГО КОМПЛЕКСА МАРГАНЦА(II) С 1,10-ФЕНАНТРОЛИНОМ

Методом окислительного растворения металла был получен биядерный комплекс марганца(II) состава $[\text{Mn}_2(\text{piv})_4(\text{phen})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$, где *piv* – пивалат-анион $(\text{CH}_3)_3\text{CCO}_2^-$, *phen* – 1,10-фенантролин. Между атомами марганца в димере присутствует антиферромагнитное взаимодействие. Методом ЭПР спектроскопии было показано, что в растворе биядерные частицы являются нестабильными и диссоциируют с образованием мономерных фрагментов.

Ключевые слова: марганец, кристаллическое строение, ЭПР спектроскопия, магнитные свойства.

V. Makhankova, PhD.,
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF DINUCLEAR PIVALATE MANGANESE(II) COMPLEX WITH 1,10-PHENANTHROLINE

Dinuclear manganese(II) complex with formula $[Mn_2(piv)_2(phen)_2] \cdot H_2O$, where piv – pivalate $(CH_3)_3CCO_2^-$, phen – 1,10-phenanthroline was synthesized by the reaction of oxidative dissolution of metal. Weak antiferromagnetic interaction are present between two Mn centres in dimmer. To estimate the energy order of this probable interaction, density-functional theory calculations were performed. Dimers are not stable in the solutions as it was demonstrated by EPR spectroscopy.

Key words: manganese, crystal structure, EPR spectroscopy, magnetic properties.

УДК 544.723, 547.458

Т. Будняк, асп.,
Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України, Київ,
Е. Яновська, канд. хім. наук, М. Іщенко, канд. хім. наук,
КНУ імені Тараса Шевченка, Київ,
В. Тьортих, д-р хім. наук,
Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України, Київ

АДСОРБЦІЯ ЙОНІВ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ ХІТОЗАНОМ, ЗШИТИМ ГЛУТАРОВИМ АЛЬДЕГІДОМ

Досліджено адсорбцію мікрокількостей катіонів Zn(II), Cu(II), Cd(II), Pb(II), Fe(III) та оксоаніонів V(V), Mo(VI), Cr(VI) з водних розчинів хітозановими кульками, попередньо зшитими глутаровим альдегідом. Оцінено сорбційну ємність отриманого адсорбенту щодо досліджуваних іонів при оптимальних рН середовища.

Ключові слова: хітозан, токсичні важкі метали, адсорбція, водопідготовка.

Вступ. Протягом останніх років зростає занепокоєність щодо підвищення рівня антропогенного забруднення навколишнього середовища. Найбільшу небезпеку викликає неконтрольоване накопичення важких металів у водних об'єктах, оскільки ці токсиканти мають мутагенну дію та швидко знижують інтенсивність біохімічних процесів.

Багато робіт було присвячено пошуку та розробці ефективних та відносно недорогих адсорбентів для вилучення йонів важких металів із забруднених вод. Підвищений інтерес спостерігається до використання матеріалів біологічного походження, а саме відходів агропромислового виробництва та морепродуктів (водорості, гриби, кавові зерна, зелений чай, алое, ячмінь, пшениця, кукурудза, кокосова шкаралупа, рисова оболонка, панцирі ракоподібних тощо) [1, 2]. Деякі з цих матеріалів виявляють високу сорбційну здатність та, на відміну від синтетичних матеріалів, характеризуються такими важливими властивостями як біосумісність, нетоксичність, здатність до біодеградації, а також мають відносно невисоку собівартість та відновлюються у природі. Одним з таких сорбентів є хітозан, широко розповсюджений природний полісахарид. Завдяки високому вмісту функціональних аміно- та гідроксильних груп, хітозан є ефективним біоадсорбентом щодо деяких токсичних йонів, барвників та органічних забрудників [3–5]. Систематичне вивчення фізико-хімічних властивостей хітозану та його похідних дає перспективу створення нових ефективних сорбентів на їх основі. Разом із тим, є необхідність проведення систематичних досліджень особливостей адсорбції катіонів та оксоаніонів в залежності від хімічного складу і рН середовища з тим, щоб визначити оптимальні умови застосування та сорбційну ємність композитів на основі хітозану. У даній роботі досліджено адсорбційні властивості хітозанових кульок, поперечно зшитих біфункціональним реагентом, глутаровим альдегідом, щодо катіонів Zn(II), Cu(II), Cd(II), Pb(II), Fe(III) та оксоаніонів V(V), Mo(VI), Cr(VI) з водних розчинів.

Експериментальна частина. Хітозанові кульки були синтезовані шляхом поперечного зшивання полімеру глутаровим альдегідом. Для синтезу використовували: хітозан, Sigma Aldrich, N 417963, з молекулярною масою від 190000 до 370000 Да, ступенем деацетилювання – понад 75% та розчинністю 10 мг/мл; концент-

рований розчин аміаку та водний розчин глутарового альдегіду, Sigma Aldrich. Адсорбент готували за наступною методикою: 2,5 г хітозану розчиняли у 85 мл 2% ацетатної кислоти, розчин перемішували на магнітній мішалці та настоювали протягом двох діб. У концентрований розчин аміаку поступово вносили по 1 мл розчину хітозану. Потім, хітозанові кульки промивали багаторазовою декантацією дистильованою водою до нейтрального рН промивних вод. Отримані кульки поміщали у 12,5 мл 0,25% розчину глутарового альдегіду та перемішували при нагріванні до 50°C дві години. Така кількість глутарового альдегіду забезпечує зшивання 5% доступних аміногруп полімеру. Зшиті хітозанові кульки фільтрували, промивали дистильованою водою і сушили дві доби у сушильній шафі при температурі 50°C. Схему зшивання хітозану глутаровим альдегідом наведено на рис. 1.

ІЧ-спектри зразків вихідного хітозану та зшитого глутаровим альдегідом, реєстрували на ІЧ-спектрофотометрі з Фур'є-перетворенням (Thermo Nicolet Nexus FT-IR, США). Для цього зразки хітозану перетирали в агатовій ступці та спресовували з KBr, а хітозанові кульки після набухання у 2% розчині оцтової кислоти поміщали поміж скельця. Температуру деградації вихідного та модифікованого полімеру та вологість матеріалів визначали термогравіметричним методом на дериватографі марки Q-1500 фірми MOM (Угорщина) з комп'ютерною реєстрацією даних в області температур 15–1000°C. Швидкість нагрівання зразків складала 10 град/хв. Одночасно реєстрували криві ДТА, ТГ і ДТГ.

Дослідження адсорбційних властивостей одержаного композиту щодо катіонів Zn(II), Cu(II), Cd(II), Pb(II), Fe(III) та оксоаніонів V(V), Mo(VI), Cr(VI) проводили у статичному режимі при періодичному ручному перемішуванні. Для цього зразки синтезованого адсорбенту масою 0,05 г приводили в контакт з 25 мл розчинів різної концентрації солей обраних йонів: $ZnCl_2$, $CuCl_2 \cdot 2H_2O$, $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, $Pb(NO_3)_2$, $FeCl_3$, NH_4VO_3 , $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$, $(NH_4)_2Cr_2O_7$ марки "ос. ч.", приготуваними за рекомендаціями [6].

Фотометричні дослідження рівноважних розчинів здійснювали згідно з описаними в [7] методиками на спектрофотометрі СФ-46 (ЛОМО, Росія) з використанням квадратних кювет з довжиною оптичного шляху

$l = 1$ см та атомно-абсорбційним методом аналізу. Рівноважну концентрацію металів визначали методом полуменевої атомно-абсорбційної спектроскопії на спектрометрі AAS-1N (Carl Zeiss Jena, Німеччина), обладнаному пальником для полум'я ацетилен-повітря і комплектом спектральних ламп.

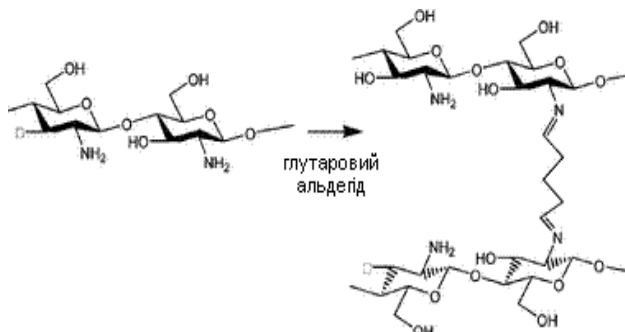
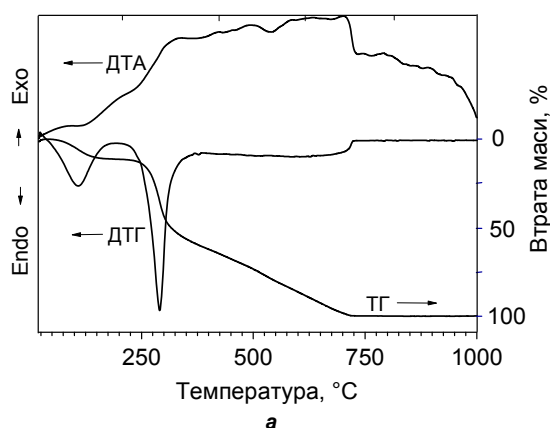


Рис. 1. Схема зшивання хітозану глутаровим альдегідом



Ступінь адсорбції (R) розраховували за формулою:

$$R = (m_{\text{ads}}/m_0) \cdot 100\% = (m_0 - m)/m_0 \cdot 100\%,$$

де m_0 – маса металу у вихідному розчині, m_{ads} – маса адсорбованого металу, m – маса металу у рівноважному розчині після адсорбції, яку розраховували як $m = C \cdot V$, де C – рівноважна концентрація металу та V – об'єм рівноважного розчину.

Результати та обговорення. У ІЧ-спектрі зшитого хітозану спостерігається зсув смуги деформаційних коливань $-\text{NH}_2$ в порівнянні із спектром вихідного хітозану. Зшивання частини аміногруп полімеру підтверджується наявністю смуги поглинання при 1633 cm^{-1} , що відповідає валентним коливанням азометинових зв'язків $\text{C}=\text{N}$. ДТГ-крива зшитих хітозанових кульок характеризується двома піками при 240 та 280°C , а ДТГ-крива вихідного хітозану – при 105 та 290°C . Повна деградація вихідного хітозану спостерігається при 750°C , а зшитого хітозану – при 900°C . Зміщення температурних піків може бути пов'язане з утриманням зшитим хітозаном більшої кількості адсорбованої води та з розкладом зшиваючого агента (рис. 2).

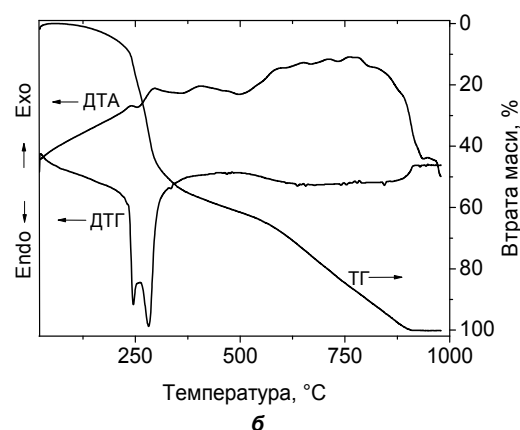


Рис. 2. ДТА, ДТГ, ТГ-криві для вихідного хітозану (а) та зшитих хітозанових кульок (б)

З літературних джерел встановлено, що біохітозан виявляє адсорбційну активність щодо катіонів важких металів, а саме Zn(II) , Cu(II) , Cd(II) , Pb(II) , Fe(III) у слабколужному середовищі, а щодо оксоаніонів V(V) , Mo(VI) , Cr(VI) – у кислому середовищі [8–11]. Тому дослідження адсорбційних властивостей синтезованого адсорбенту проводили при цих рН та порівнювали з ізотермами адсорбції з нейтрального середовища.

Для встановлення значень адсорбційної ємності частково зшитого хітозану були досліджені ізотерми адсорбції кожного з йонів у статичному режимі. Як видно з рис. 3, у нейтральному середовищі, йони цинку(II) у вигляді $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ адсорбуються зшитим хітозаном краще ($0,02$ ммоль/г), ніж йони $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ у слабколужному середовищі (рН 8), створеному аміачно-ацетатним буфером ($0,01$ ммоль/г). Аналогічні результати було одержано в результаті досліджень адсорбційних властивостей зшитих хітозанових кульок щодо йонів Pb(II) та Fe(III) у слабколужному та нейтральному середовищах. Встановлено, що у нейтральному середовищі частково зшиті хітозанові кульки адсорбують суміш катіонів $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^+$ з максимальною сорбційною ємністю $0,04$ ммоль/г. Із слабколужного середовища, створеного аміачно-ацетатним буфером, синтезований адсорбент вилучає йони $[\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ у кількості $0,04$ ммоль/г.

Знайдено, що йони Cd(II) сорбуються краще зшитими хітозановими кульками у слабколужному (рН 8, аміа-

чно-ацетатний буфер), ніж у нейтральному середовищі: з дистильованої води 1 г синтезованого адсорбенту вилучає $0,25$ ммоль йонів $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, а при рН 8 – $0,35$ ммоль йонів $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ (рис. 4).

З рис. 4 та 5 видно, що зшитий біополімер виявляє кращу адсорбційну здатність щодо оксоаніонів багатовалентних перехідних металів у порівнянні із значеннями адсорбційної ємності для досліджених катіонів. Також, при рН 2,5, створеному оцтовою кислотою, отриманий адсорбент адсорбує оксоаніони V(V) , Mo(VI) , Cr(VI) значно краще, ніж у нейтральному середовищі. Зшитий глутаровим альдегідом хітозан адсорбує суміш поліванадат-йонів при рН 2,5 з максимальною адсорбційною ємністю $3,58$ ммоль/г, а з нейтрального середовища вилучає ванадат-йони з адсорбційною ємністю $0,98$ ммоль/г. Суміш полімолібдат-йонів адсорбується при рН 2,5 хітозановими кульками з адсорбційною ємністю $4,04$ ммоль/г. Проте з нейтрального середовища 1 г синтезованого адсорбенту концентрує $1,01$ ммоль молібдат-йонів MoO_4^{2-} . Адсорбційна ємність частково зшитих глутаровим альдегідом хітозанових кульок щодо $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ перевищує $1,24$ ммоль/г при рН 2,5 (оцтова кислота) та $0,95$ ммоль/г щодо HCrO_4^- у нейтральному середовищі. Катіони Cu(II) , що існують у слабколужному середовищі, створеному аміачно-ацетатним буфером, у вигляді $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ адсорбуються хітозановими кульками з адсорбційною ємністю $3,17$ ммоль/г (рис. 5).

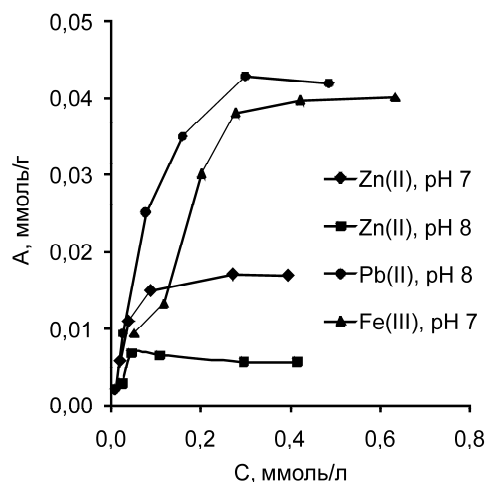


Рис. 3. Ізотерми адсорбції катіонів Zn(II), Pb(II), Fe(III) при різних pH середовища частково зшитими хітозановими кульками

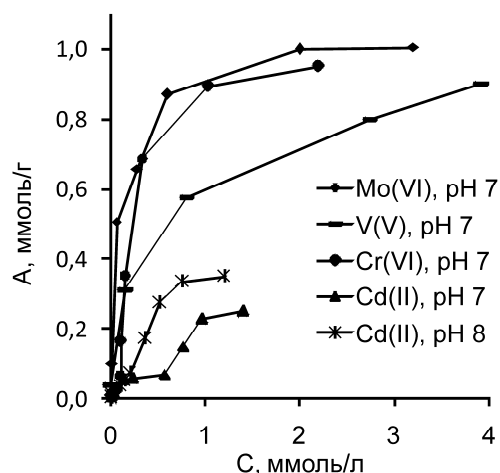


Рис. 4. Ізотерми адсорбції катіонів Cd(II) та оксоаніонів V(V), Mo(VI), Cr(VI) при різних pH середовища частково зшитими хітозановими кульками

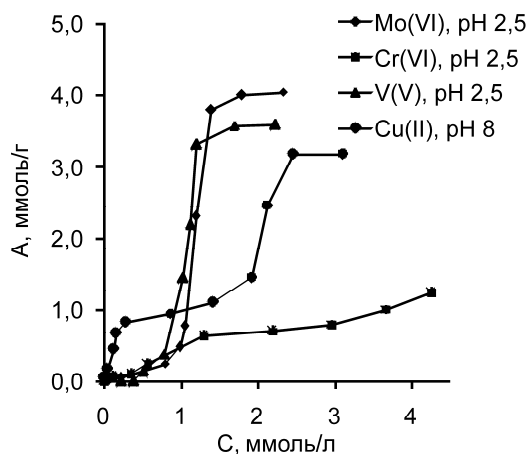


Рис. 5. Ізотерми адсорбції катіонів Cu(II) при pH 8 та оксоаніонів V(V), Mo(VI), Cr(VI) при pH 2,5 частково зшитими хітозановими кульками

Отримані в ході дослідження залежності пояснюються тим, що сорбція металів може включати в себе різні механізми в залежності від складу розчину та pH-середовища, оскільки ці параметри можуть впливати на протонування полімеру і на наявність тих чи інших йонних форм металів у розчині. У кислому середовищі поверхня полімеру заряджена позитивно, у зв'язку з чим відбувається відштовхування катіонів металу, а сорбція

можлива лише за механізмом комплексоутворення при належній кількості аміно- та гідроксильних груп, що приймають участь в утворенні комплексу з катіонами двохвалентних металів. Сорбція оксоаніонів відбувається за механізмом електростатичної взаємодії від'ємно заряджених йонів з протонованими аміногрупами полімеру у кислому середовищі [3].

Таблиця 2

Адсорбційна ємність частково зшитого хітозану

Йон	Zn(II)		Cu(II)	Cd(II)		Pb(II)	Fe(III)	V(V)		Mo(VI)		Cr(VI)	
pH середовища	7	8	8	7	8	8	7	2.5	7	2.5	7	2.5	7
Ємність, ммоль/г	0,02	0,01	3,17	0,25	0,35	0,04	0,04	3,58	0,98	4,04	1,01	1,24	0,95

Визначені з ізоTERM величини адсорбційної ємності зшитого хітозану щодо катіонів Zn(II), Cu(II), Cd(II), Pb(II) і Fe(III) та оксоаніонів V(V), Mo(VI), Cr(VI) з вихідних розчинів різної концентрації наведено в таблиці 2.

Висновки. Шляхом зшивання хітозану глутаровим альдегідом синтезовано новий адсорбент. Методом ІЧ-спектроскопії підтверджено факт часткового зшивання хітозану та наявності вільних незв'язаних аміногруп полімеру, що є важливим для сорбції йонів металів. Знайдено, що синтезований матеріал зберігає закономірності адсорбції металейонів від кислотності середовища, що притаманні біохітозанам, а саме: найкращі адсорбційні властивості синтезований матеріал має щодо мікрокількостей оксоаніонів V(V), Mo(VI), Cr(VI) у

кислому середовищі (при pH 2,5) завдяки йонообмінному механізму адсорбції та трохи гірші адсорбційні властивості щодо катіонів важких металів Zn(II), Cu(II), Cd(II), Pb(II) та Fe(III) у слабколужному та нейтральному середовищах.

Список використаних джерел

1. Kolodynska D. Chitosan as an effective low-cost sorbent of heavy metal complexes with the polyaspartic acid / Kolodynska D. // Chem. Eng. J. – 2011. – V. 173. – P. 520–529.
2. Kolodynska D. Adsorption characteristics of chitosan modified by chelating agents of a new generation / Kolodynska D. // Chem. Eng. J. – 2012. – V. 179. – P. 33–43.
3. Будняк Т.М. Хітозан та його похідні, як ефективні сорбенти для видалення йонів металів / Будняк Т.М., Тьортис В.А., Яновська Е.С. // Поверхня. – 2013. – Вип. 5(20). – С. 118–134.

4. Li C. B. Biosorption of chitin and chitosan / Li C. B., Hein S., Wang K. // Mater. Sci. Technol. – 2008. – V. 24. – N 9. – P. 1088–1097.
5. Ravi Kumar Majeti N.V. A review of chitin and chitosan applications / Ravi Kumar Majeti N.V. // React. Funct. Polym. – 2000. – V. 46. – P. 1–27.
6. Коростылев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ / Коростылев П.П. – М.: Наука, 1964. – 399 с.
7. Марченко З.М. Фотометрическое определение элементов / Марченко З.М. – М.: Мир, 1971. – 502 с.
8. Wan Ngah W.S. Removal of copper(II) ions from aqueous solution onto chitosan and cross-linked chitosan beads / Wan Ngah W.S., Endud C.S., Mayanar R. // React. Funct. Pol. – 2002. – V. 50. – P. 181–190.

9. Varma A.J. Metal complexation by chitosan and its derivatives: a review / Varma A.J., Deshpande S.V., Kennedy J.F. // Carbohydr. Polym. – 2004. – V. 55. – P. 77–93.
10. Grini G. Recent development in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment / Grini G. // Prog. Polym. Sci. – 2005. – V. 30. – P. 38–70.
11. Guibal E. Metal-anion sorption by chitosan beads: equilibrium and kinetic studies / Guibal E., Milot C., Tobin J. // Ind. Eng. Chem. Res. – 1998. – V. 37, N 4. – P. 1454–1463.

Надійшла до редколегії 12.05.14

Т. Будняк, асп.

Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко НАН Украины, Киев,

Э. Яновская, канд. хим. наук, Н. Ищенко, канд. хим. наук

КНУ имени Тараса Шевченко, Киев,

В. Тертых, д-р хим. наук

Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко НАН Украины, Киев

АДСОРБЦИЯ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ХИТОЗАНОМ, СШИТЫМ ГЛУТАРОВЫМ АЛЬДЕГИДОМ

Изучена адсорбция микроколичеств катионов $Zn(II)$, $Cu(II)$, $Cd(II)$, $Pb(II)$, $Fe(III)$ и оксоанионов $V(V)$, $Mo(VI)$, $Cr(VI)$ из водных растворов хитозановыми шариками, предварительно сшитыми глутаровым альдегидом. Оценена сорбционная емкость полученного адсорбента относительно исследуемых ионов при оптимальных pH среды.

Ключевые слова: хитозан, токсичные тяжелые металлы, адсорбция, водоподготовка.

T. Budnyak, PhD student

Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv,

E. Yanovska, PhD, M. Ischenko, PhD

Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv,

V. Tertykh, Professor

Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv,

ADSORPTION OF HEAVY METALS BY CHITOSAN CROSSLINKED WITH GLUTARALDEHYDE

Adsorbent based on chitosan beads has been prepared by crosslinking of biopolymer with glutaraldehyde. Crosslinking of chitosan was confirmed by IR spectroscopy. Adsorption of microquantities of $Zn(II)$, $Cu(II)$, $Cd(II)$, $Pb(II)$, $Fe(III)$ cations and $V(V)$, $Mo(VI)$, $Cr(VI)$ oxoanions from aqueous solutions has been studied by obtained adsorbent taking into account the most suitable pH of the medium. The highest sorption capacities were observed with respect to molybdenum(VI) oxoanions (4.04 mmol/g at pH 2.5 and 1.01 mmol/g at pH 7), vanadium(V) oxoanions (3.58 mmol/g at pH 2.5 and 0.98 mmol/g at pH 7), and copper(II) cations (1.45 mmol/g at pH 8). Chromium(VI) oxoanions extracted by crosslinked chitosan with the adsorption capacity more than 0.63 mmol/g at pH 2.5 and 0.89 mmol/g from the neutral medium. One gram of synthesized composite adsorbs more than 0.23 mmol $Cd(II)$ cations in the neutral medium and 0.33 mmol in the slightly alkaline medium (pH 8); $Pb(II)$ and $Fe(III)$ – about 0.04 mmol at pH 8 and 7, respectively. The synthesized composites were found to show the lowest adsorption capacity with respect to zinc(II) ions.

Keywords: chitosan, toxic heavy metals, adsorption, water treatment.

УДК 546.05+546.56

Д. Кисельов, студ. В. Овчинников, канд. хим. наук, В. Амірханов, д-р хим. наук,

КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

С. Ставицька, канд. хим. наук, М. Циба, наук. співроб.,

О. Піддубна, мол. наук. співроб., О. Пузій, д-р хим. наук

Институт сорбції та проблем ендоекології НАН України, Київ

МОДИФІКУВАННЯ АКТИВОВАНОГО ВУГІЛЛЯ КАРБАЦИЛАМІДОФОСФАТОМ ДЛЯ СОРБЦІЇ ЙОНІВ $Cu(II)$ ТА $La(III)$

Отримано три типи активованого вугілля, модифіковані (трихлорацетил)фосфорамід дихлоридом $Cl_2C-C(O)N(H)P(O)Cl_2$. За допомогою потенціометричного титрування та ІЧ-спектроскопії виявлено утворення нових поверхневих груп, що містять рухливі протони на всіх досліджуваних зразках. Пориста структура отриманих матеріалів досліджена методом адсорбції-десорбції азоту. Вивчені сорбційні властивості отриманих сорбентів по відношенню до іонів $Cu(II)$ та $La(III)$.

Ключові слова: активоване вугілля, купрум, лантан, адсорбція, карбациламідфосфат, іммобілізація.

Вступ. Карбациламідфосфати (КАФ) – структурні аналоги β-дикетонів, в яких одна з двох карбонільних груп заміщена на фосфорильну, а місткова метиленова група – на амідну з утворенням функціонального фрагменту складу $-C(O)N(H)P(O)=$. КАФ сполуки використовувалися у розробці нових екстрагентів для вилучення і розділення рідкоземельних металів і урану [1], а також у розробці люмінофорних матеріалів через можливість використання цих лігандів як ефективних "антен" для збудження люмінесценції іонів лантанідів [2]. У зв'язку з наявністю декількох донорних атомів, КАФ ліганди

можуть утворювати бі- і поліядерні комплекси, в тому числі гетерометалічні. Наявність у складі КАФ-сполук $P=O$ групи обумовлює їх високу спорідненість до іонів лантанідів, актиноідів, і d-металів. Перелічені особливості КАФ-сполук роблять їх перспективними об'єктами для модифікування поверхні пористих матеріалів (як, наприклад, активоване вугілля) та для розробки нових селективних адсорбентів.

Об'єкти і методи досліджень. Для модифікування вугілля було обрано сполуку (трихлорацетил)фосфорамід дихлорид, синтезовану за наведеною схемою (рис. 1).

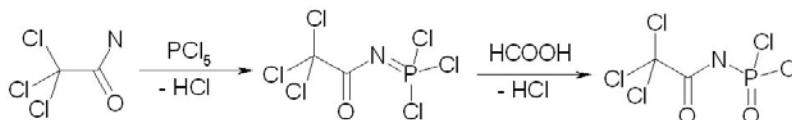


Рис. 1. Схема синтезу модифікатора (трихлорацетил)фосфорамід дихлориду

Три типи активованого вугілля були використані для модифікування, а саме: вихідне вугілля Aquasorb 607C

(Chemviron) (AC), окиснене азотною кислотою (AC-Ox) і оброблене фосфорною кислотою при 800 °C (AC-P800)

Модифікування активованого вугілля (трихлорацетил)фосфорамід дихлоридом (рис. 2) проводили у киплячому розчині толуолу з додаванням 5-ти кратного, по відношенню до концентрації поверхневих гідроксильних

груп, надлишку ліганду. Суміш кип'ятили протягом 2 годин. Далі відділяли вугілля від розчину і промивали його спочатку дихлорметаном а потім водою.

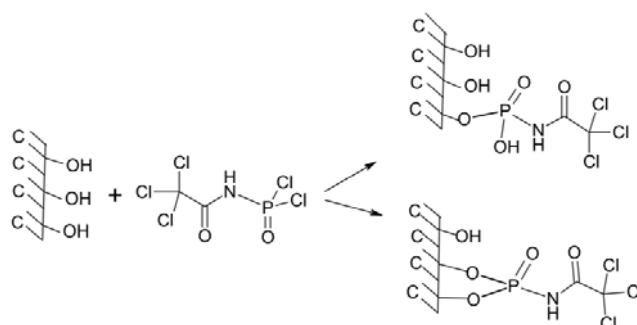


Рис. 2. Схема іммобілізації ліганду на поверхні активованого вугілля

ІЧ спектри у діапазоні $400-4000\text{ см}^{-1}$ реєстрували при кімнатній температурі за допомогою спектрометра FTIR Spectrum BX-II, Perkin-Elmer (зразки у вигляді таблеток з KBr).

Пориста структура активованого вугілля була охарактеризована по ізотермам адсорбції-десорбції азоту, виміряних при 77 K з використанням газоадсорбційного аналізатора Autosorb-6 (Quantachrome, США). Розподіл пор за розмірами був розрахований з використанням методу QSDFT і щільно-циліндричної моделі пор. Поверхневі групи були визначені за допомогою потенціометричного титрування, проведеного при 25°C в атмосфері аргону з використанням титропроцесору 672 в поєднанні з 655 Dosimat (Metrohm, Швейцарія) [3;4;5].

Результати та їх обговорення. Показано, що модифікування значно збільшило вміст кислих поверхневих груп на поверхні вуглецевого матеріалу. Результати потенціометричного титрування (рис. 3) показали появу нових поверхневих груп на модифікованих зразках активованого вугілля з $pK = 1.5-2.3$; $3.6-4.6$; $6.6-6.7$; та $9.1-9.7$. Поверхневі групи з $pK = 1.5-2.3$ та $3.6-4.6$ можна віднести до $>P(O)OH$ та $-NH$ груп. Групи з $pK = 6.6-6.7$; та $9.1-9.7$ складно віднести, тому було зроблено припущення, що ліганд на поверхні частково піддається гідролізу.

Криві розподілення об'єму пор за їх розмірами до модифікації і після неї вказують на те, що модифікування не вносить істотних змін в його текстурні характеристики (рис. 4).

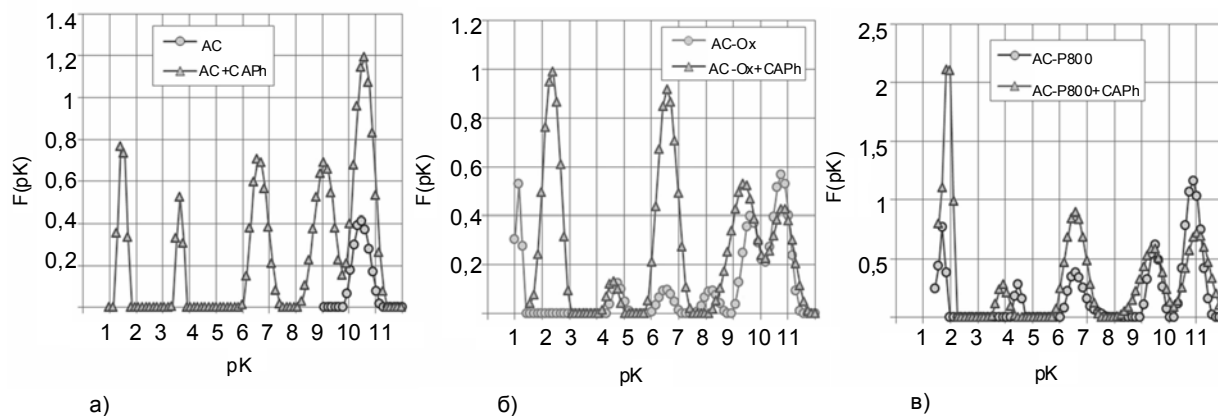


Рис. 3. Розподілення поверхневих груп за pK :

а – порівняння вихідного вугілля з модифікованим, б – порівняння окисненого звичайного вугілля з окисненим модифікованим, в – порівняння обробленого фосфатною кислотою вугілля, та, його ж, модифікованого карбаціламідфосфатом

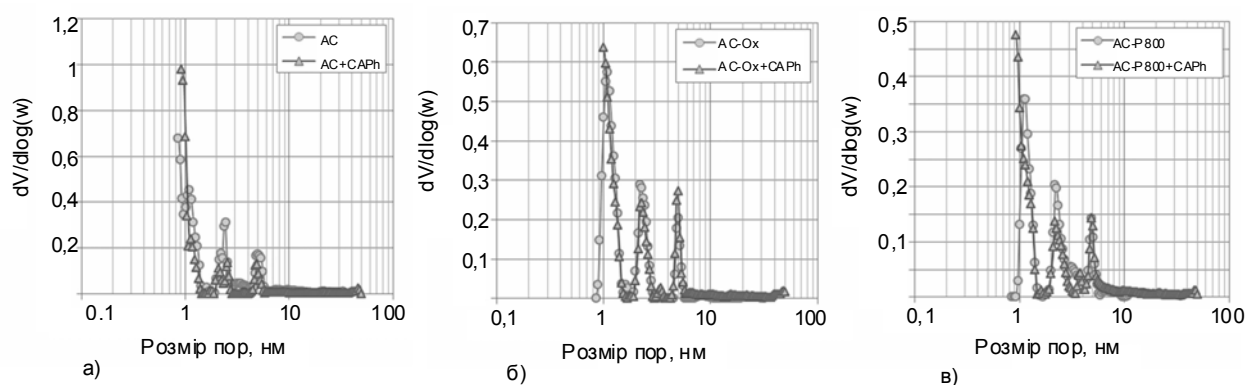


Рис. 4. Криві розподілення об'єму пор за розмірами:

а – порівняння вихідного вугілля з модифікованим, б – порівняння окисненого звичайного вугілля з окисненим модифікованим, в – порівняння обробленого фосфатною кислотою вугілля, та, його ж, модифікованого карбаціламідфосфатом

Зміни питомої поверхні при модифікуванні спостерігались в межах 10% (табл. 1). Найбільша частина пор знаходиться в діапазоні мікропор. Площа поверхні коливається в області 900 – 1200 м²/г.

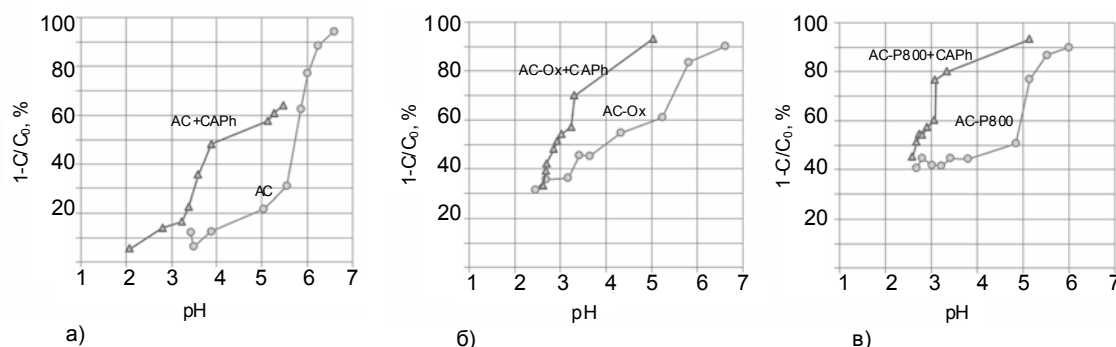
Взагалі ІЧ-спектри таких об'єктів, як активоване вугілля, малоінформативні, проте виявити утворення нових поверхневих груп, що мають інтенсивну смугу поглинання в характеристичній для цієї групи ділянці спектру можливо. Так, характерна для карбаціламідифосфату смуга поглинання P=O зв'язку з'явилась в області 1100 см⁻¹ у спектрі модифікованого вугілля, що вказує на присутність поверхневих P=O груп.

Сорбційні властивості отриманих модифікованих сорбентів були досліджені по відношенню до іонів Cu(II) та La(III). Криві сорбції мають S-подібний вигляд (Рис. 5, 6), внаслідок того, що при зростанні рН відбувається послідовне депротонування кислих поверхневих груп, які в депротонованому стані здатні зв'язувати йони металів. рН різкого зростання адсорбції міді при модифікуванні вугілля зсувається в кислу область на 1-2 одиниці рН, а у випадку лантану на 3 одиниці. Сорбційна ємність при рН 4 щодо іонів Cu²⁺ та La³⁺ у випадку модифікованого вугілля збільшується на 30–40% та 20–50% відповідно, порівняно з не модифікованим вугіллям.

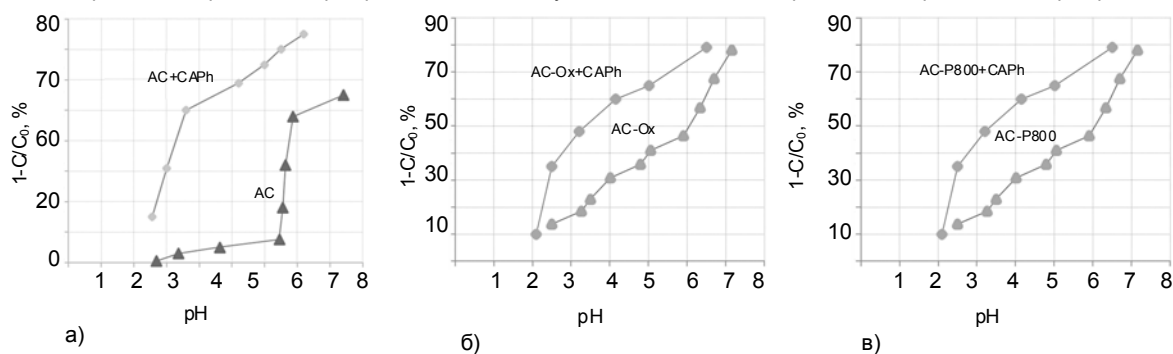
Таблиця 1

Характеристики поруватої структури зразків (площа поверхні (м²/г), загальний об'єм пор (см³/г), частка мікропор (%), частка мезопор (%))

Зразок	A _{БЕТ}	V _{tot}	V _{mi}	V _{me}
AC	1097	0,482	80%	20%
AC+CAPH	733,5	0,328	81%	19%
AC-Ox	1049	0,454	82%	18%
AC-Ox+CAPH	796,1	0,360	77%	23%
AC-P800	782,5	0,344	80%	20%
AC-P800+CAPH	471,6	0,220	74%	26%

Рис. 5. Залежність ступеню сорбції йонів Cu²⁺ від кислотності середовища:

а – порівняння вихідного вугілля з модифікованим, б – порівняння окисненого звичайного вугілля з окисненим модифікованим, в – порівняння обробленого фосфатною кислотою вугілля, та, його ж, модифікованого карбаціламідифосфатом.

Рис. 6. Залежність ступеню сорбції йонів La³⁺ від кислотності середовища:

а – порівняння вихідного вугілля з модифікованим, б – порівняння окисненого звичайного вугілля з окисненим модифікованим, в – порівняння обробленого фосфатною кислотою вугілля, та, його ж, модифікованого карбаціламідифосфатом

Висновки. Здійснено модифікацію активованого вугілля (трихлорацетил)фосфорамід дихлоридом. За допомогою потенціометричного титрування виявлено утворення нових поверхневих груп, що містять рухливі протони на всіх досліджуваних зразках та мають значення рК: ≈ 1.5 (Р-О-Н); 4 (N-Н); 6.5 ;9 (гідроліз). Показано, що модифікація активованого вугілля привела до збільшення кислотності поверхневих груп приблизно на 1,25 ммоль / г при рН = 9. Виявлено, що сорбційна ємність, по відношенню до іонів Cu²⁺ і La³⁺, порівняно з немодифікованим у випадку модифікованого вугілля збільшується на 30-40% та 20-50% відповідно. Активоване вугілля, модифіковане (трихлорацетил)фосфор-

амід дихлоридом є ефективним адсорбентом іонів Cu(II) та La(III) з водних розчинів.

Список використаних джерел:

1. Synthesis and crystal structures of new dioxouranium(VI) complexes based on carbacylamidophosphates (CAPH). Investigation of extraction properties of some CAPH ligands in respect of dioxouranium(VI) nitrate / R.V. Yizhak, K.O. Znoviyak, V.A. Ovchinnikov, T.Yu. Sliva, I.S. Kononova, V.V. Medvediev, O.V. Shishkin, V.M. Amirkhanov // Polyhedron. – 2013. – 62. – P. 293–299.
2. Dinuclear 3d metal complexes based on a carbacylamidophosphate ligand: redetermination of the ligand crystal structure / O.O. Litsis, V.A. Ovchinnikov, S.V. Shishkina, T.Y. Sliva, V.M. Amirkhanov // Transition Met. Chem. – 2013. – 38(4). – P. 473–479.
3. Elucidation of the ion binding mechanism in heterogeneous carbon-composite adsorbents / A.M. Puziy, O.I. Poddubnaya, J.A. Ritter, A.D. Ebner, C.E. Holland // Carbon. – 2001. – 39(15). – P. 2313–2324.

4. Tascón JMD. Surface chemistry of phosphorus-containing carbons of lignocellulosic origin / A.M. Puziy, O.I. Poddubnaya, A. Martínez-Alonso, F. Suárez-García // Carbon. – 2005. – 43(14). – P. 2857–2868.

5. Structural and surface heterogeneity of phosphorus-containing polyimide-derived carbons: effect of heat treatment temperature / A.M. Puziy, O.I. Poddubnaya, M. Sobiesiak, B. Gawdzik // Adsorption. – 2013. – 19(2-4). – P. 717–722.

Надійшла до редколегії 25.06.14

Д. Киселев, студент, В. Овчинников, канд. хим. наук,
В. Амирханов, д-р хим. наук
КНУ имени Тараса Шевченко, Киев
С. Ставицкая, канд. хим. наук, М. Циба, науч. сотрудник,
О. Поддубная, мл. науч. сотрудник, А. Пузий д-р хим. наук
Институт сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины, Киев

МОДИФИЦИРОВАНИЕ АКТИВИРОВАННОГО УГЛЯ КАРБАЦИЛАМИДОФОСФАТОМ ДЛЯ СОРБЦИИ ИОНОВ Cu(II) И La(III)

Получены три типа активированных углей, модифицированных (трихлорацетил)фосфорамид дихлоридом $\text{Cl}_3\text{C}-\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{H})\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$. С помощью потенциометрического титрования и ИК-спектроскопии обнаружено образование новых поверхностных групп, содержащих подвижные протоны на всех исследуемых образцах. Пористая структура полученных материалов исследована методом адсорбции-десорбции азота. Изучены сорбционные свойства полученных сорбентов по отношению к ионам Cu (II) и La (III).

Ключевые слова: активированный уголь, медь, лантан, адсорбция, карбациламидофосфат, иммобилизация.

D. Kyselov, student, V. Ovchinnikov, PhD., V. Amirkhanov, Professor
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv
S. Stavitskaya, PhD, M. Tsyba, Research associate,
O. Poddubnaya, Research associate, A. Puziy, PhD
Institute for Sorption and Problems of Endoecology, NASU, Kyiv

MODIFICATION OF CARBON WITH CARBACYLAMIDOPHOSPHATES FOR ADSORPTION OF Cu(II) AND La(III) METAL IONS

The article is devoted to investigation of adsorption properties of activated carbon, modified by carbacylamidophosphate. Carbacylamidophosphates (CAPH) are structural analogues of β -diketones in which one of two carbonyl groups replaced by phosphoric group, and bridging methylene group replaced by the amide group forming a functional fragment $-\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{H})\text{P}(\text{O})-$. CAPH compounds have been used in elaboration of new extractants for the extraction and separation of rare earth metals and uranium. The presence of $\text{P}=\text{O}$ group confer affinity to the lanthanide, actinide ions, and to the d-metals. That is why the CAPH are perspective objects for surface modification of porous materials such as activated carbon for development of new selective adsorbents. Three types of activated carbon, modified by (trichloroacetyl)phosphoramid dichloride $\text{Cl}_3\text{C}-\text{C}(\text{O})-\text{N}(\text{H})-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ were obtained. According to potentiometric titration and infrared spectroscopy data the formation of new surface groups containing acidic protons in all samples were revealed. Porous structure of carbons was characterized by nitrogen adsorption method. Modified carbons have been investigated in respect of copper(II) and lanthanide(III) ions.

Key words: activated carbon, copper, lanthanum, adsorption, carbacylamidophosphate, immobilization.

УДК 543.4:54.412.2.544.723–546.9

Р. Горда, провідний інженер,
Інститут біологічної хімії ім. Ф.Д. Овчаренка НАН України, Київ
А. Трохимчук, д-р хім. наук,
КНУ імені Тараса Шевченка, Київ
О. Легенчук, мол. наук. співроб.
Інститут біологічної хімії ім. Ф.Д. Овчаренка НАН України, Київ

КОЛЬОРОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ Pd(II), Rh(III) ТА Ru(IV) НА ПОВЕРХНІ СИЛКАГЕЛЮ, МОДИФІКОВАНОГО ТІОСЕЧОВИННИМИ ГРУПАМИ

Досліджено оптимальні умови кольориметричного визначення благородних металів на поверхні силкагелю хімічно модифікованого тіосечовинними групами за допомогою офісного сканера та комп'ютерних програм обробки зображень. Встановлено, що даний метод може бути застосований як кількісний, для їх лабораторного експрес-аналізу.

Ключові слова: кольориметрія, силкагелі, благородні метали.

Вступ. Селективне виділення мікроконцентрацій благородних металів з технологічних розчинів та їх подальше визначення, залишається актуальною задачею на даний час. Одним із ефективних методів її вирішення є сорбційне концентрування з використанням силкагелів хімічно модифікованих сірковмісними групами [1-2]. Використання цих сорбентів у рутинному аналізі в значній мірі обумовлено простотою і доступністю їх одержання та впровадженням дешевих способів визначення металів у фазі сорбенту. Останнім часом все більшу увагу привертає кольориметрія [3], яка, з розвитком офісної техніки, стала простим і доступним методом аналізу.

В даній роботі представлено результати кольориметричного визначення Pd(II), Rh(III), Ru(IV) на поверхні силкагелю хімічно модифікованого тіосечовинними групами (ТСС) за розробленим нами способом синтезу [4] з використанням офісного сканера в якості аналітичного приладу.

Експериментальна частина. Вихідні розчини паладію (II) ($13,2 \text{ мг/см}^3$ в 2 M HCl), родію (III) ($0,674 \text{ мг/см}^3$ в 2 M HCl), рутенію (IV) ($0,658 \text{ мг/см}^3$ в 4 M HCl) готували

розчиненням точних наважок комерційних препаратів PdCl_2 , $\text{RhCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_4[\text{Ru}_2\text{OCl}_{10}]$ (Fluka) кваліфікації „х.ч.” у хлоридній кислоті певної концентрації. Розчини з меншими концентраціями готували розведенням стандартних розчинів дистильованою водою [5].

В роботі був використаний сорбент на основі силкагелю (Silica gel 60 фірми Merck фракція 0,1–0,2 мм, питома поверхня $260 \text{ м}^2/\text{г}$, середній діаметр пор 12 нм) з ковалентно закріпленими тіосечовинними групами (ТС) який синтезували за наступною методикою [4]: до 100 г 3-амінопропіл силкагелю з концентрацією прищеплених аміногруп $0,5 \text{ ммоль/г}$ додавали 500 см^3 октилового спирту, в якому попередньо розчинили $0,1 \text{ моль}$ тіоціанату амонію і нагрівали при перемішуванні до 160°C протягом 1 год. Одержаний пропілтіосечовинний сорбент відмивали в апараті Сокслета спочатку етиловим спиртом, а потім водою, та висушували у вакуумі. Кількість прищеплених поверхневих груп, визначена за допомогою гравіметричного аналізу за сірку [6], складала $0,4 \pm 0,05 \text{ ммоль/г}$.

Приготування шкали кольоровості: в мірні колби вводили стандартний розчин визначуваного компонен-

та та розбавляли 0,1М хлоридною кислотою до об'єму 25 см³. Вносили точну наважку сорбенту та контактували протягом 1 години. Відділяли розчин декантацією, а забарвлений сорбент висушували.

Сканування забарвлених зразків з адсорбованими металами здійснювали за допомогою офісного сканера HP Officejet 5610 All-in-One на білому фоні в режимі 300 dpi. Визначення кольориметричних характеристик одержаних зображень і визначення яскравості R-, G-, B- каналів виконували в графічному редакторі "Adobe Photoshop CS3". Для цього в графічному редакторі виділяли овальну ділянку на відсканованому зображенні зразка та використовуючи команду у строчці меню "фільтр" усереднювали значення яскравості і зчитували його середнє значення для кожного із трьох каналів. Дану процедуру повторювали для кожного зразка шкали кольоровості. Математичну обробку результатів здійснювали в редакторі OriginPro 7.5. В процесі обробки будували залежності яскравості для кожного з трьох каналів від концентрації благородних металів у розчині та знаходили апроксимуючу функцію для кожної залежності.

Результати та їх обговорення. З використанням офісного сканера та комп'ютерних програм цифрової обробки зображень вивчені характеристики кольоровості забарвлених сполук вказаних благородних металів на поверхні ТСС.

Умови кількісної сорбції паладію(II) на поверхні силікагелю хімічно модифікованого тіосечовинними групами було досліджено раніше [5]. Адсорбати паладію (II) забарвлені у жовтий колір різної інтенсивності.

Кількісне вилучення родію(III) відбувається з розчинів 2М хлоридної кислоти при нагріванні до 95°C протягом 4 годин, що зумовлено високою кінетичною інертністю хлороаква комплексів родію (III). Колір адсорбатів Rh (III) змінюється від світло-жовтого до жовто-оранжевого в залежності від концентрації металу. Інтенсивність забарвлення залишається стійкою протягом 4-х місяців, величина яскравості R-, G-, B- каналів не змінюється при повторному скануванні після зберігання зразків, що дозволяє використовувати побудований калібрувальний графік протягом деякого часу не відтворюючи його щоразу.

Дослідження залежності ступеню вилучення Ru (IV) від часу контакту фаз здійснювали з 2М розчинів хлоридної кислоти. Кількісна сорбція рутенію (IV) на ТСС відбувається лише при нагріванні до температури 95°C. Час встановлення сорбційної рівноваги при цьому є досить значним і становить 3 години. Забарвлення сорбенту змінюється від світло-сірого до темно-сірого та є стійким декілька місяців.

Подібні дослідження були проведені з вивчення сорбції золота (III) та платини (IV) на поверхні ТСС. Кіль-

кісно Au (III) та Pt (IV) вилучаються при pH 1. Швидкість встановлення сорбційної рівноваги для золота (III) становить 20 хв, тоді як платини (IV) – не перевищує 5 хв. Така висока швидкість встановлення сорбційної рівноваги для Pt (IV) зумовлена проходженням окисно-відновних процесів між ковалентно закріпленим на поверхні лігандом та металом уже у складі комплексної сполуки [4]. Проте Au (III) та Pt (IV) не утворюють забарвлених комплексних сполук з прищепленими тіосечовинними групами, що робить неможливим їх кольориметричне визначення. При обробці вказаних адсорбатів барвниками (тіокетон Міхлера, сульфодитизон) на поверхні утворюються забарвлені різнолігандні поверхневі комплекси золота (III) та платини (IV), але експоненціальності залежності інтенсивності каналу від концентрації металу у діапазонах визначуваних концентрацій не спостерігається.

Отримані за допомогою сканера файли зображень елементів шкали кольоровості були проаналізовані по яскравості в координатах R, G, B за допомогою "Adobe Photoshop CS3". Як і слід було очікувати, для кожної шкали кольоровості можна виділити найбільш та найменш яскраві канали, які змінюються зі зміною забарвлення шкали. Для забарвлених у жовтий колір адсорбатів паладію (II) та родію (III), які поглинають у синій області спектру, найменш інтенсивним каналом виявився синій (B), а найбільш інтенсивним – червоний (R). У випадку рутенію (IV), адсорбати якого забарвлені у сірий колір, спостерігається найменша інтенсивність червоного каналу та найбільша – синього. Зміна концентрації визначуваного компонента буде викликати зміну аналітичного сигналу каналу який є найменш яскравим, саме такі канали використовували для побудови калібрувального графіку. У таблиці 1 наведені канали кольоровості, які були вибрані для визначення благородних металів, адсорбованих на поверхні силікагелю хімічно модифікованого тіосечовинними групами.

Як видно з рисунку спостерігається експоненціальна залежність інтенсивності каналу від концентрації металу у діапазонах визначуваних концентрацій зазначених у таблиці 2. Як відомо, чутливість методу характеризується його нижньою межею визначення. Для кольориметрії розрахунок межі визначення здійснювався за формулою $C_{\min} = 3s_{\text{контр}} / \lg \alpha$, де $\lg \alpha = 1/t$, $s_{\text{контр}}$ – стандартне відхилення величини $\ln(A/Y - Y_0)$ для контрольного дослідження, A і t – відповідні параметри експоненціального регресійного рівняння. Таким чином, чим менше параметр t у даному рівнянні тим нижчою буде межа визначення даного аналітичного методу. Діапазон визначуваних концентрацій (ДВК) та межа визначення ($C_{\min}$) елементів представлені в табл. 2.

Таблиця 1

Канали яскравості, вибрані для визначення благородних металів адсорбованих на поверхні ТСС та параметри градуовальної залежності в координатах „канал яскравості – концентрація визначуваного компонента” (мкг/см ³)					
Визначуваний компонент	Канал яскравості	Параметри градуовальної залежності типу $Y=Y_0 + A \exp(-c/t)$			R ²
		Y ₀	A	t	
Pd (II)	B	84	144,2	5,26	0,995
Rh (III)	B	98,62	117,78	6,73	0,992
Ru (IV)	R	83,98	175,92	5,7	0,997

Таблиця 2

Діапазон визначуваних концентрацій (ДВК) та межа визначення ($C_{\min}$) елементів за допомогою сканера та результати визначення Pd (II), Rh (III), Ru (IV) в модельних розчинах (мкг/см ³) (n = 3, P = 0,95)					
Визначуваний компонент	ДВК, мкг/см ³	C _{min} , мкг/см ³	Введено, мкг/см ³	Знайдено, мкг/см ³	S _r
Pd (II)	0,5-40	0,75	7,5	7,52	0,01
Rh (III)	1-15	0,36	6,5	6,9	0,08
Ru (IV)	1-15	1,31	6	5,7	0,1

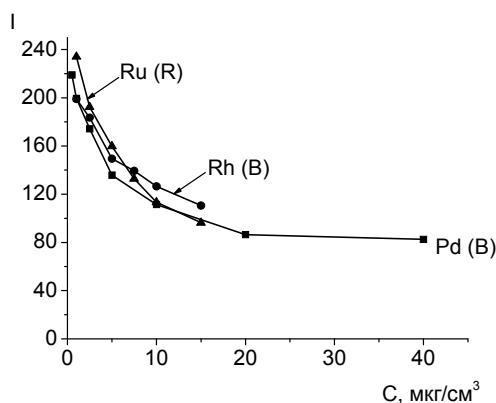


Рис. Залежність інтенсивності вибраного каналу кольоровості від концентрації металу

Як видно зі значень $C_{\min}$ даний метод має гарну чутливість. Для порівняння ефективності методу проводилися аналогічні виміри спектроскопією дифузного відбиття (СДВ), але у зазначеному діапазоні концентрацій не спостерігалося лінійної залежності. Максимуми у СДВ стали з'являтися лише при збільшенні концентрації до 20 мкг/0,1 г та вище, тоді як кольориметрія дозволяє визначати концентрації близько 1 мкг/0,1 г. Правильність та відтворюваність визначення благородних металів, на поверхні силікагелю хімічно модифіковано-

го тіосечовинними групами підтверджена методом „введено-знайдено” (табл. 2). Отримані результати свідчать про те, що офісний сканер у поєднанні з графічними редакторами можна застосовувати, як чутливий метод лабораторного експрес-аналізу та використовувати для архівування кольорових зображень з метою їх подальшого використання у будь-який зручний час. Одержані результати підтверджують думку [3], що кольориметрія є кількісним методом аналітичного аналізу, на відміну від візуального тест методу, та не поступається йому по швидкості і підготовці зразків.

Список використаних джерел

1. Лосев В.Н. Концентрирование и определение палладия с использованием силикагелей, химически модифицированных меркапто- и дисульфидными группами / Лосев В.Н., Кудрина Ю.В., Трофимчук А.К. // Журн. аналит. химии. – 2003. – Т. 58, № 7. – С. 692–693.
2. Лосев В.Н. Сорбция рутения(III) и рутения(IV) силикагелями, химически модифицированными меркапто- и дисульфидными группами / Лосев В.Н., Кудрина Ю.В., Трофимчук А.К., Комозин П.Н. // Журн. неорг. химии. – 2005. – Т. 50, № 4. – С. 640–644.
3. Иванов В.М., Кузнецова О.В. Химическая цветометрия: возможности метода, области применения и перспективы / В.М. Иванов, О.В. Кузнецова // Успехи химии. – 2001. – Т. 70, № 5. – С. 411–428.
4. Трохимчук А.К., Циганович О.А., Горда Р.В., Легенчук О.В., Беда О.А. Укр. хім. журн. 2012, т. 78, № 10, с. 107 – 111
5. Аналитическая химия платиновых металлов / Гинзбург С.И., Езерская Н.А., Прокофьева И.В. и др. – М.: Наука, 1972. – 309 с.
6. Бабко А.К. Количественный анализ, изд. 3-е / Бабко А.К., Пятницкий И.В. – М.: Высшая школа, 1968.

Надійшла до редколегії 20.01.14

Р. Горда, ведущий инж.,
Институт биокolloидной химии им. Ф.Д. Овчаренко НАН Украины, Киев
А. Трофимчук, д-р хим. наук,
КНУ имени Тараса Шевченко, Киев
О. Легенчук, мл. науч. сотр.
Институт биокolloидной химии им. Ф.Д. Овчаренко НАН Украины, Киев

ЦВЕТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ Pd(II), Rh(III), Ru(IV) НА ПОВЕРХНОСТИ СИЛИКАГЕЛЯ МОДИФИЦИРОВАННОГО ТИОМОВЕЧИННЫМИ ГРУППАМИ

Исследовано оптимальные условия цветометрического определения благородных металлов на поверхности силикагеля химически модифицированного тиомочевинными группами с помощью офисного сканера и компьютерных программ обработки изображений и установлено, что данный метод может быть использован как количественный, для лабораторного экспрес-анализа.

Ключевые слова: цветометрия, силикагели, благородные металлы.

R. Gorda, lead engineer,
F.D. Ovcharenko Institute of Biocolloidal Chemistry, NAS of Ukraine, Kyiv
A. Trokhymchuk, Professor,
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv
O. Legenchuk, Junior Research Scientist
F.D. Ovcharenko Institute of Biocolloidal Chemistry, NAS of Ukraine, Kyiv

COLORIMETRIC DETERMINATION OF Pd(II), Rh(III), Ru(IV) ON THE SURFACE OF SILICA GEL CHEMICALLY MODIFIED WITH THIOUREA GROUPS

We investigated the conditions of palladium (II), rhodium (III) and ruthenium (IV) quantitative removal on the surface of silica gel chemically modified by thiourea groups (TUS). Time to establish sorption equilibrium for palladium (II) is 30 minutes at room temperature. Rhodium (III) and ruthenium (IV) are quantitatively removed only when heated to 95°C during 3–4 hours. The sorption process of precious metals was carried out in an acidic medium. The colored compounds color characteristics of listed precious metals were studied on the TUS surface using an office scanner and software digital image processing. Adsorbates of palladium (II) and rhodium (III) are stained in yellow color, and adsorbates of ruthenium (IV) have gray color. The dependence of color characteristics intensity from the metal concentration has an exponential character. The lower limit of detection is about 1 mkg / 0,1 g of sorbent. Such method has a good sensitivity and reproducibility. The performed research show perspective of colorimetry using, as an express, cheap and available method of further palladium (II), rhodium (III) and ruthenium (IV) definition in a phase of TUS sorbent, that can be used in their laboratory express analysis. For comparison the similar studies were carried out with determination of precious metals adsorbed on the surface of silica gel with the help of diffuse reflectance spectroscopy (DRS). There is no linear relationship at low concentrations in DRS. The lower limit of detection is about 20 mkg / 0,1 g.

Keywords: colorimetry, silica gels, noble metals.

УДК 543.426

В. Лісняк, д-р хім. наук,
КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

ЕЛЕКТРОННО-ЗОНДОВИЙ РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНИЙ МІКРОАНАЛІЗ ТА ЙОГО ЗАСТОСУВАННЯ ДЛЯ АНАЛІТИЧНОГО ВИЗНАЧЕННЯ ФОСФОРУ

Електронно-зондовий рентгеноспектральний мікроаналіз (РСМА) використано для визначення фосфору у феросплавах та лігатурах. Показано, що цей експрес-метод аналітичного визначення вмісту фосфору має ряд переваг порівняно з добре відомим спектрофотометричним методом. Коректність отриманих результатів електронно-зондового мікроаналізу визначали методом "присутнє-знайдено". Задовільна відповідність між результатами РСМА та даними, одержаними за стандартною спектрофотометричною методикою, підтверджує їх достовірність. РСМА характеризується достатньою точністю, що досягається шляхом підбору речовини-стандарту, який забезпечує врахування матричного ефекту, і відтворюваністю результатів вимірів. РСМА доцільно використовувати для визначення мікрокількостей фосфору у промислових високолегованих сплавах з метою контролю якості їх виробництва.

Ключові слова: електронно-зондовий рентгеноспектральний мікроаналіз, експрес-аналіз, визначення фосфору.

Вступ. Кількісний електронно-зондовий рентгеноспектральний мікроаналіз (РСМА) належить до ряду порівняльних аналітичних методів, що дозволяє отримати вичерпну інформацію стосовно хімічного складу обраної мкм-розмірної ділянки досліджуваного зразка. Для проведення напівкількісного аналізу методом РСМА користуються енерго-дисперсійними (EDS/EDX/EDAX) спектрометрами, при кількісному аналізі – хвиле-дисперсійними (WDS) спектрометрами або їх комбінацією WDS/EDX [1,2], причому, в якості джерела прискорених електронів для функціонування вказаних типів спектрометрів використовують растрові та трансмісійні електронні мікроскопи.

Визначення елементного складу та встановлення кількісного вмісту аналіту, в рамках методу РСМА, ґрунтуються на вимірах інтенсивності характеристичних рентгенівських спектральних ліній елементів Періодичної системи (від В до Cf), які генеруються під час мікронзондування при взаємодії пасама прискорених електронів із речовиною зразка або стандарту. Хімічний склад розраховується за співвідношенням між значеннями інтенсивності спектральних ліній, які визначено в такий спосіб. РСМА є придатним для експрес аналізу та встановлення концентрації практично будь-яких хімічних елементів, при цьому, в залежності від типу використаного спектрометра, можуть бути визначені концентрації елементів в інтервалі 0,001–0,1% мас. [2,3]. Результати РСМА є коректними, якщо зондування виконується при однакових умовах (при сталих токах зонду та напрузі прискорення), а зразок та стандарти майже не відрізняються за морфологією поверхні. Слід відзначити, що відмінність складу зразка та стандарту спричиняє виродження інтенсивності спектральних ліній за концентрацією [1-3], що в свою чергу обумовлює необхідність введення коректив для врахування так званого "матричного ефекту" [2,4].

Практичне використання методу РСМА може бути перспективним, порівняно із відомими методами неруйнівного контролю, завдяки його можливостям для визначення малих кількостей фосфору [4,5], що проводиться з метою контролю складу продуктів металургійного виробництва, зокрема феросплавів.

Об'єкт та мета дослідження. Метою даної роботи є розробка ефективної експрес-методики для визначення концентрації фосфору в складі широкоживаних феросплавів та лігатур із застосуванням методу РСМА та пошук речовини-стандарту, що забезпечує врахування матричного ефекту. Для проведення дослідження щодо можливості застосування РСМА використано комерційні зразки виробництва Запорізького заводу феросплавів, а саме феромарганець (марки FeMn78P10, FeMn78B, FeMn88) та феросиліцій (марки FC65 та FC45). Всі реактиви, кислоти та розчинники, що вико-

ристовували для проведення кількісного спектрофотометричного аналізу сплавів на вміст фосфору у відповідності до ГОСТ [6,7], були промислового виробництва кваліфікації "ч.д.а." та "х.ч.". Вміст фосфору визначаючи шляхом відновлення фосфор-молібденової гетерополікислоти іонами Fe^{2+} в присутності солянокислого гідроксиламіну, використовуючи спектрометричний контроль оптичної густини розчину при $\lambda = 720$ нм (феросиліцій) та $\lambda = 830$ нм (феромарганець), що виконувався на UV-Vis спектрофотометрі Varian Cary 50.

Дослідження методом РСМА проводили за стандартною методологією [8-10], використовуючи растровий електронний мікроскоп Carl Zeiss EVO 40HV, на базі якого змонтовано мікроаналізатор Oxford Inca wave 500. Визначення вмісту фосфору проводили в інтервалі 1,965-2,070 кеВ, в якому реєструється характеристична спектральна смуга фосфору – $\text{P } K_{\alpha}$ [10,11], час накопичення сигналу становив 6 хв. Коректність результатів, які отримано методом РСМА, встановлювали шляхом порівняння даних РСМА з даними спектрофотометричного визначення та паспортними даними щодо вмісту фосфору в стандартних зразках сплавів.

Синтез сполук, що використовувались в якості стандартів, а також одержання керамічних, склоподібних та монокристалічних матеріалів, проводили за відомими методиками [12], використовуючи оксиди перехідних металів, фосфати амонію, карбонати лужних металів.

Результати та їх обговорення. Серед ряду різноманітних за своїм хімічним складом сполук та матеріалів був проведений пошук оптимальної фосфоровмісної матриці – стандарту. Встановлено, що воденьовмісні, гідратовані фосфати та фосфати лужних металів з систем $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$, $\text{M}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$ ($\text{M}^I = \text{Li-K}$), як у кристалічному, так і в склоподібному стані, використовувати в якості стандартів недоцільно, оскільки для них властиві: 1) нестехіометрія складу та незбалансованість співвідношення між фосфором та іншими компонентами у об'ємі; 2) поверхня таких матриць під дією електронного пасама зазнає руйнування впродовж експерименту. Визначено, що ще менш придатними для створення матриць є прості (MP_2O_7 , де $\text{M} = \text{Mo, W, Re, Nb}$) та подвійні ($\text{M}^I\text{MP}_2\text{O}_7$, де $\text{M}^I = \text{Li-K}$; $\text{M} = \text{Mo, Fe, Cr, Al}$) дифосфати перехідних металів, що містять метали у відновленому стані, а також склоподібні матеріали, що містять елементи, які здатні легко приймати участь у red-ox перетвореннях, спричиняючи суттєві зміни складу поверхневого шару матриці під час накопичення сигналу при проведенні РСМА. В якості стандартів непридатні легкі крони, а також крихітні кристалічні та склоподібні матеріали, оскільки, з метою мінімізації впливу поверхневої неоднорідності на результат мікроаналізу, зазвичай, такі матеріали піддають ретельній механічній обробці.

Серед досліджених фосфатних матеріалів необхідні характеристики мають кристалічні ортофосфати лантаніду складу LnPO_4 , що є типовими кінцевими представниками мінералогічного ряду монациту. Такі ортофосфати, зокрема ортофосфат церію, характеризуються високою температурою плавлення, термостабільністю в широкому діапазоні температур та стійкістю щодо дії опромінення. Тому в якості стандарту при проведен-

ні РСМА використано пластини, що вирізано з орієнтованого монокристалу синтетичного монациту CePO_4 . Для порівняння з CePO_4 , в якості матриці-стандарту додатково було використано стрічки склоподібного сплаву Fe-Ni-0,33% мас. Р. Результати визначення вмісту фосфору у сплавах, що проведено методом РСМА та стандартним спектрофотометричним методом представлено у табл. 1.

Таблиця 1

Вміст фосфору в індустріальних сплавах

Сплав	Вміст Р, % мас.			
	РСМА		Спектро-фотометрія	За паспортом
	CePO_4	FeNiP		
FeMn 78 P10 стандарт	0,142	0,123	0,143	0,08-0,15
FeMn 78 P10	0,140	0,120	0,138	-
FeMn 78 Б стандарт	0,630	0,622	0,628	0,6-0,7
FeMn 78 Б	0,696	0,664	0,710	-
FeMn 88 стандарт	0,421	0,386	0,424	0,3-0,45
FeMn 88	0,352	0,312	0,354	-
ФС65 стандарт	0,049	0,032	0,050	0,04-0,05
ФС65	0,042	0,028	0,044	-
ФС45 стандарт	0,050	0,034	0,051	0,05
ФС45	0,044	0,026	0,043	-

Як видно з наведених у табл. 1 даних, результати РСМА, що реєструються в режимі WDS, задовільно узгоджуються із даними спектрофотометричного визначення фосфору. Порівняння вмісту фосфору за паспортними даними із вмістом фосфору, що знайдено методом РСМА, свідчить про коректність результатів мікроаналізу. Разом з тим, використання в якості матриці-стандарту сплаву Fe-Ni-0,33% мас. Р призводить до занижених результатів щодо вмісту фосфору у феросплавах.

З літератури відомо [10, 13, 14], що доцільність використання РСМА для аналізу малих кількостей фосфору визначається з рівняння Зібольда [10, 14], згідно якому при експериментальних апаратних параметрах, використаних при дослідженні феросплавів, було розраховано нижню граничну межу визначення фосфору, що становить 0,005% мас. фосфору.

Висновки. Встановлено, що стандарти, які використовуються для кількісного визначення фосфору методом РСМА, повинні бути гомогенними щодо розподілу фосфору в їх об'ємі, мати чітко визначену стехіометрію та високу стабільність щодо впливу високоенергетичного електронного паса. Такі стандарти можуть знаходитися як в склоподібному, так і в кристалічному стані, однак, вони повинні характеризуватись достатніми твердістю та тріщиностійкістю. Останні визначають умови полірування стандарту, що є необхідною технологічною операцією, яку слід проводити з метою мінімізації впливу рельєфу поверхні на результати мікроаналізу. Зазначеним умовам серед досліджених фосфоровмісних матеріалів найкраще відповідає монацит CePO_4 , що є типовим стехіометричним кінцевим представником мінералогічного ряду та належить до широкої родини тугоплавких термостабільних комплексних оксидів перехідних металів. Згідно одержаних експериментальних даних встановлено, що РСМА (в режимі WDS) доцільно використовувати, наряду із спектрофотометричним методом, для визначення вмісту фосфору у феросплавах та лігатурах. Показано, що цей експрес-метод, при наявності відповідного стандарту, дозволяє визначення мікрокількостей фосфору в металах та сплавах і має суттєву перевагу перед спектрофотометричним методом, завдяки швидкому і неруйнівному визначенню складу сплавів. Задовільна відповідність результатів РСМА результатам аналізу за стандартною

спектрофотометричною методикою підтверджує їх достовірність. Визначення фосфору методом РСМА характеризується достатньою точністю і відтворюваністю результатів вимірів, а отримані дані свідчать, що РСМА дозволяє визначати до 0,005% мас. фосфору у складі промислових феросплавів.

Таким чином, можна стверджувати, що РСМА є методом, доцільним щодо використання для контролю якості виробництва феросплавів.

Список використаних джерел

1. Karmanov N.S., Account of the background in wavelength dispersive X-Ray electron probe microanalysis based on the simulation of Bremsstrahlung X-radiation / Karmanov N.S., Kanakin S.V., Karmanova N.G. // J. Anal. Chem. – 2009. – V. 64. – № 4. – P. 372–378.
2. Козлов В.В. Системы рентгеноспектрального микроанализа Inca Energy и Inca Wave / В.В. Козлов // Перспективные технологии, оборудование и системы для материаловедения и наноматериалов: Материалы конференции и семинара / под ред. проф. Л.В.Кожитова. – М.: Интерконтакт Наука; Усть-Каменогорск: ВКГТУ, 2008. – С. 106–122.
3. Количественный электронно-зондовый микроанализ: пер. с англ. А.И. Козленкова / под ред. Скотта В., Лава Г. – М.: Мир, 1986. – 352 с.
4. Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis: Third Edition / Goldstein J., Newbery D.E., Joy D.C. et al. – New York: Springer, 2003. – 689 p.
5. Черепин В.Т. Методы и приборы для анализа поверхности материалов / В.Т. Черепин, М.А. Васильев. – К: Наукова думка, 1982. – 400 с.
6. ГОСТ 13230.4-93. Ферросилиций. Метод определения фосфора.
7. ГОСТ 21876.5-76. Ферромарганец. Методы определения фосфора.
8. Матвеев Д.В. Методика измерений структуры поверхности и элементного состава образцов методами сканирующей электронной микроскопии и рентгеноспектрального анализа / Д.В. Матвеев, А.А. Мазилкин. – Черноголовка: Изд. ИФТТ РАН, 2009. – 18 с.
9. Рид С.Дж.Б. Электронно-зондовый микроанализ и растровая электронная микроскопия в геологии: пер. с англ. И.М. Романенко / С.Дж.Б. Рид. – М.: Техносфера, 2008. – 232 с.
10. Scanning Electron Microscopy, X-Ray Microanalysis, and Analytical Electron Microscopy / Lyman C.E., Newbury D.E., Goldstein, et al. – New York: Plenum Press, 1990. – 407 p.
11. Measurement of chemical state change of phosphorus during meV-proton irradiation by a high-resolution wavelength-dispersive PIXE system / Tada T., Wonglee S., Fukuda H. et al. // Int. J. of PIXE. – 2009. – V. 19. – № 1/2. – С. 9–15.
12. Лісняк В.В. Формування і фізико-хімічні властивості складних d-металевмісних гетерогенних систем та їх каталітична активність у реакціях окиснення H_2 , CO та CH_4 [Текст] : дис. ... д-ра хім. наук / Лісняк В.В. – К, 2014. – 329 с.
13. Pennycook S.J. Scanning Transmission Electron Microscopy, Imaging and Analysis. / S.J. Pennycook, P.D. Nellist. – New York: Springer, 2011. – 762 p.
14. Beaman D.R. Electron Beam Microanalysis. / D.R. Beaman, J.A. Isasi. – Philadelphia: ASTM Press, 1972. – 79 p.

Надійшла до редколегії 30.06.14

В. Лесняк, д-р хим. наук,
КНУ имени Тараса Шевченко, Киев

ЭЛЕКТРОННО-ЗОНДОВЫЙ РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНЫЙ МИКРОАНАЛИЗ И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ АНАЛИТИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФОСФОРА

Электронно-зондовый рентгеноспектральный микроанализ (РСМА) использован для определения фосфора в ферросплавах и лигатурах. Показано, что этот экспресс-метод аналитического определения содержания фосфора имеет ряд преимуществ по сравнению с хорошо известным спектрофотометрическим методом. Корректность полученных результатов электронно-зондового микроанализа определяли методом "введено-найденно". Удовлетворительное соответствие между результатами РСМА и данными, полученными по стандартной спектрофотометрической методике, подтверждает их достоверность. РСМА характеризуется достаточной точностью, что достигается путем подбора вещества-стандарта, которое обеспечивает учет матричного эффекта, и воспроизводимостью результатов измерений. РСМА целесообразно использовать для определения микроколичеств фосфора в промышленных высоколегированных сплавах с целью контроля качества их производства.

Ключевые слова: электронно-зондовый рентгеноспектральный микроанализ, экспресс-анализ, определение фосфора.

V. Lisnyak, Dr,
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

ELECTRON PROBE MICROANALYSIS AND ITS APPLICATION FOR ANALYTICAL DETERMINATION OF PHOSPHORUS

Electron probe X-ray microanalysis (EPMA) has been used to determine the content of phosphorus in the ferroalloys and the iron master alloys. This analytical method is useful for the express determination of phosphorus and has several advantages if compared with the well-known colorimetric method, which is achieved by adjusting the standard substance, the latter is used to keep the matrix effect. It has been determined that standards for the quantitative determination of phosphorus by EPMA should be homogeneous on the distribution of phosphorus in their volume, should have a clearly defined stoichiometry and should be characterized by high stability on the impact of high-energy electrons. These standards could be vitreous or crystalline; however, they should possess sufficient hardness and fracture toughness. The last determine the conditions of standards polishing, which is a technological operation that should be performed in order to minimize the influence of the surface topography on the results of microanalysis. These conditions, among the investigated materials, is the best suited to the plates of single crystal synthetic monazite CePO_4 , which is a typical representative of the final stoichiometric number of mineralogical row and belongs to a broad family of refractory thermostable complex transition metal oxides. It is shown that the express WDS-EPMA method in the presence of an appropriate standard allows analytical determination of phosphorus in ferroalloys and ligatures and has significant advantage over spectrophotometric methods due to the rapid and nondestructive testing of alloys composition. Satisfactory agreement between the results of analysis that is conducted by using the WDS-EPMA method and standard spectrophotometric method confirms these data validity. The WDS-EPMA method has sufficient accuracy and shows reproducibility of the measurements. By using the WDS-EPMA method, 0.04-0.15 wt. % of phosphorus can be determined in the industrial ferroalloys. The data obtained allowed to apply this analytical technique for express analysis of trace phosphorus in industrial ferroalloys and the iron master alloys in order to control their production grade.

Key words: electron probe X-ray microanalysis, express analysis, determination of phosphorus.

УДК 543.068.8:547.466

С. Бучик, студ.
КНУ імені Тараса Шевченка, Київ,
О. Іщенко, д-р хим. наук
Інститут органічної хімії НАН України, Київ,
О. Тананайко, канд. хим. наук
КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНІ ТА ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІМЕТИНОВИХ БАРВНИКІВ НА ПОВЕРХНІ ГІБРИДНИХ ПЛІВОК

Показана можливість модифікації поверхні гібридних плівок на основі SiO_2 , та катіонообмінних поліелектролітів поліметиновими барвниками класу НН-ціанінів. Встановлені оптимальні умови іммобілізації барвників та на прикладі хлору продемонстрована перспективність застосування гібридних плівок, модифікованих ціаніновими барвниками, для сорбційно-люмінесцентного визначення окисників.

Ключові слова: золь-гель синтез, гібридні плівки, діоксид силіцію, поліметинові барвники

Вступ. Актуальним питанням аналітичної хімії є розробка чутливих елементів оптичних сенсорів для експресного визначення забрудників в об'єктах довкілля. Золь-гель технологія знаходить широке застосування в одержанні матриць для чутливих елементів таких сенсорів [1, 2]. Плівкові покриття на основі діоксиду силіцію, отримані за золь-гель технологією, є одними із перспективних та зручних у роботі матеріалів, завдяки своїй стійкості, прозорості у видимому діапазоні світла, міцному закріпленню реагентів на поверхні та можливістю впливати на сорбційні властивості матеріалів шляхом варіювання умов синтезу [3]. На отриманих таким шляхом поверхнях можна іммобілізувати аналітичні органічні реагенти. Введення в золь оксиду силіцію органічних модифікаторів, а саме поліелектролітів (ПЕ), дає можливість одержати стійкі гібридні плівки, що поєднують переваги жорсткої матриці та іонообмінні властивості органічних полімерних матеріалів і здатні концентрувати протилежно заряджені молекули [4]. Раніше нами було показано, що введення у золь оксиду силіцію полімерних сульфокислот, а саме, полівініл сульфокислоти (ПВСК) та полістирол сульфокислоти (ПССК), дає можливість отримати гібридні

плівки (SiO_2 -ПЕ) з катіонообмінними властивостями і закріпити на їх поверхні катіонні ціанінові барвники. На основі таких модифікованих гібридних плівок було розроблено чутливий елемент оптичного сенсору для визначення формальдегіду [5, 6].

Важливими характеристиками хімічних сенсорів є швидкість появи і відтворюваність аналітичного відгуку, їх чутливість і селективність до аналіту. Суттєву роль в забезпеченні цих вимог відіграє структурованість та поруватість поверхні чутливого елементу. Таким вимогам відповідають гібридні покриття на основі SiO_2 . Введення структуруючих темплатів, молекул поверхнево активних речовин (ПАР), в золь оксиду силіцію в процесі синтезу таких покриттів дозволяє варіювати топографію поверхні [7]. Це відбувається за рахунок утворення мезопоруватої однорідної структури після вимивання молекул ПАР з поверхні утворених плівок. Розмір пор можна корегувати шляхом зміни типу і природи ПАР [6, 11, 12]. Нами раніше було досліджено вплив nПАР Tween 20 (розгалуженої будови) і триблок сополімеру Pluronic F 127 (лінійної будови) та їх сумішей на сорбцію ціанінових барвників гібридними плівками на основі SiO_2 [4, 5]. Найефективніше

сорбція барвників відбувається плівками, одержаними у присутності суміші nПАР Tween 20 і Pluronic F 127. Згідно результатів скануючої електронної мікроскопії за цих умов спостерігається найбільш упорядкована структура SiO_2 -ПЕ, середній діаметр пор сягає 7 нм [5, 6, 10]. Залишається не з'ясованим питання повноти вилучення темплатів nПАР з таких гібридних плівок.

У роботі досліджено сорбцію катіонних поліметинових барвників класу NH-ціанінів, що відрізняються довжиною поліметинового ланцюга, гібридними плівками SiO_2 -ПЕ. Барвники даного класу мають люмінесцентні властивості та високі молярні коефіцієнти поглинання. Спектральні характеристики досліджених барвників залежать від природи мікрооточення, зокрема гідрофобних властивостей середовища [8, 9]. Таким чином, поліметинові барвники можуть бути перспективними оптичними зондами при дослідженні поверхні гібридних плівок, що синтезовані у присутності nПАР. Чутливість барвників до дії окисників відкриває перспективи їх застосування в окисно-відновних реакціях [8].

Метою даної роботи була оптимізація умов одержання гібридних плівок на основі діоксиду силіцію у присутності nПАР Tween 20, Pluronic F 127 та суміші ПЕ: полівінілсульфокислоти і полістиролсульфокислоти за сорбцією поліметинових барвників, дослідження спектроскопічних властивостей цих барвників на поверхні плівок, синтезованих у присутності різних концентрацій nПАР, та подальше застосування гібридних плівок, модифікованих поліметиновими барвниками, для визначення окисників.

Об'єкти та методи досліджень. У роботі використовували: бідистильовану воду; тетраетоксисилан (ТЕОС) "Aldrich"; водно-етанольні (1:10) розчини NH-ціанінових барвників з концентрацією $2 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ з брутто-формулою $[\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{N}_2]^+\text{BF}_4^-$ (барвник №1), брутто-формулою $[\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{N}_2]^+\text{BF}_4^-$ (барвник №2) та брутто-формулою $[\text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{N}_2]^+\text{BF}_4^-$ (барвник № 3) [8]. Як поліелектроліти використовували 4%-ий розчин ПВСК та 5%-ий розчин ПССК "Aldrich" (суміш в об'ємному співвідношенні ПВСК : ПССК = 2 : 1). Як nПАР використову-

вали адукт монолаурата сорбітану Tween 20 (Merck) та триблок-сополімеру (ТБС) типу Pluronic F-127(Merck). Для створення необхідного рН використовували хлорводневі і сульфатну кислоти.

Спектри поглинання та оптичну густину розчинів та композитних плівок, модифікованих барвниками, вимірювали на спектрофотометрі СФ-46, кислотність розчинів контролювали рН-метром "Иономер И-130" (Росія), люмінесцентні характеристики у розчині та на поверхні плівок вимірювали за допомогою люмінесцентного спектрометра Perkin Elmer LS-55 (Великобританія).

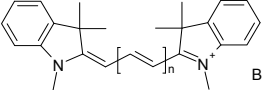
Методи експерименту. Плівки на основі SiO_2 одержували за золь-гель технологією, застосовуючи кислотний гідроліз ТЕОС у присутності структуруючих темплатів nПАР Tween 20 і Pluronic F-127, а також суміші ПЕ: полівінілсульфокислоти (ПВСК) і полістиролсульфокислоти (ПССК) у масовому співвідношенні ПССК:ПВСК=0,65:1,00 (% мас.). Золь наносили на покриті скельця, розміром 2,5×2,5 см за процедурою "spin-coating" [12–14]. Золь на поверхні висувували протягом 10–12 год на повітрі і отримували тонкі прозорі плівки (SiO_2 -ПЕ), які перед використанням витримували у суміші вода : етанол = 3 : 7 (об'ємні співвідношення) для видалення темплатів nПАР та незв'язаних ПЕ.

Імобілізацію барвників на SiO_2 -ПЕ проводили з водно-спиртових розчинів=1 : 9 (об'ємні співвідношення). Скло з нанесеною плівкою занурювали на 30–40 хв у 10 мл $3 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³ розчину барвника при рН 4–9. Далі скло з плівкою виймали, висувували на повітрі та вимірювали його оптичну густину, використовуючи як порівняння не модифіковане скло.

Результати та їх обговорення. В спектрах поглинання розчинів досліджених поліметинових барвників, спостерігається батохромний зсув максимуму зі зростанням кількості метинових груп між похідними індольних угруповань, в результаті збільшення ланцюга супрЯження в молекулі барвника (табл.1). Зміна рН в діапазоні 2–9 практично не впливає на спектральні характеристики розчинів.

Таблиця 1

Деякі характеристики використаних у роботі NH-ціанінових барвників

№ барвника	Загальна формула барвників	Mr, г/моль	λ_{max} , нм	Оптимальне рН сорбції	Максимальна ємність SiO_2 -ПЕ, за барвниками, мкмоль/г
1		444,33	545	4-7	5,0±0,2
2	$n = 2$	470,37	640	4-7	*
3	$n = 3$	496,40	742	**	-

*- моношар не утворюється.

**-сорбція не спостерігається.

З трьох досліджених барвників, поверхню гібридних плівок SiO_2 -ПЕ краще сорбують барвники № 1 та № 2. Барвник № 3, що має найбільшу кількість метинових груп, з водно-етанольного розчину не сорбується. Сорбція перших двох барвників відбувається в діапазоні рН 4-7. Рівновага сорбції досягається за 60 та 35 хв контакту гібридної плівки з розчинами барвника № 1 та № 2 відповідно. Ізотерми сорбції барвників № 1 і 2 наведено на рис.1. На ізотермі сорбції барвника № 1 (рис. 1А) помітна полого ділянка, що свідчить про утворення моношару на поверхні SiO_2 -ПЕ (рис. 1А). Для барвника № 2 ділянка моношару не спостерігається, що можна пояснити сорбцією полішарів на поверхні плівки внаслідок більшої агрегації молекул барвника. Останнє підтверджується помітним вимиванням барвника № 2 з поверхні SiO_2 -ПЕ водою. Вимивання барвника № 1 і 2 з поверхні SiO_2 -ПЕ складає відповідно 0,5 та 10%.

Надалі дослідження проводились з найбільш гідрофільним серед досліджуваного ряду барвником № 1.

Досліджено вплив концентрації та типу nПАР в золі оксиду силіцію на сорбцію барвника № 1 гібридними плівками. Як темплат обрано nПАР розгалуженої структури Tween 20 і триблок сополімер Pluronic F 127 лінійної будови. Результати наведені у табл. 2. Найменша сорбційна ємність за барвником спостерігається для плівок, синтезованих у відсутності nПАР.

При додаванні у золь оксиду силіцію Tween 20 на рівні 0,2 ккм, ємність отриманих плівок SiO_2 -ПЕ за барвником збільшується у 4 рази. Це може свідчити про кращу структурованість поверхні і збільшення діаметру пор плівок SiO_2 -ПЕ, синтезованих у присутності структуруючого темплату [10, 15]. Ємність за барвником дещо збільшується при зростанні концентрації Tween 20 у золі до 500 ккм. При цьому значно зменшується

вимивання барвника водою з поверхні. Максимальна ємність за барвником (5 мкмоль/г), спостерігається для гібридних плівок, отриманих у присутності суміші нПАР (Tween 20 та Pluronic F-127) у молярному співвідношенні 14:1. Отримані дані корелюють з раніше одержаними результатами сорбції ціанінових барвників

плівками SiO₂-ПЕ [5, 6]. Це пов'язано з утворенням плівок регулярної структури з найбільшим серед досліджених діаметром пор, що забезпечує кращу доступність іонообмінних груп ПЕ для молекул барвника. Слід відмітити найменше вимивання барвника з поверхні таких плівок.

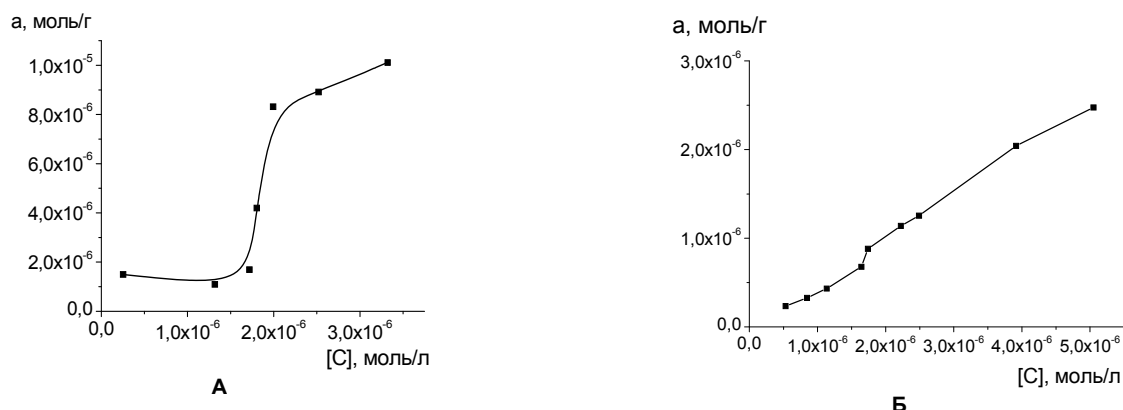


Рис. 1. Ізотерми сорбції барвника № 1 (А) та барвника № 2 (Б) гібридними плівками SiO₂-ПЕ, V_{водн.фаз.} = 15 мл, pH 6, m_{плівки} = 17±0,3мг. Плівки отримані в присутності нПАР (C(Tween 20)=1·10⁻⁴моль/дм³) та ПЕ у масовому співвідношенні ПССК:ПВСК=0,65:1,00 (% мас.)

Таблиця 2

Вплив нПАР на сорбцію та вимивання барвника №1 з поверхні SiO₂-ПЕ

Тип нПАР	Концентрація нПАР у золі, моль/дм ³	Ємність за барвником a _{max} , мкмоль/г	Ступінь вимивання барвника, (%)
Без ПАР	–	0,5	2,0
Tween 20	1·10 ⁻⁴	2,0	2,2
Tween 20	3,5·10 ⁻²	2,7	0,4
Pluronic F 127	5·10 ⁻³	1,1	< 0,1
Pluronic F 127:Tween 20	3,5·10 ⁻² : 2,5·10 ⁻³	5,0	0,1

Порівняно спектральні характеристики барвника у розчині і на поверхні у відсутності і присутності нПАР. Спектри поглинання водно-етанольних розчинів барвника у відсутності та присутності Tween 20 на рівні 0,2 ккм майже не відрізняються. В той же час у спектрах поглинання у присутності Tween 20 на рівні 500 ккм і суміші Tween 20 та Pluronic F 127 спостерігається гіперхромний ефект, зсув максимуму поглинання барвника порівняно з його водно-етанольним розчином становить 10 нм. Таку залежність можна пояснити взаємодією барвника з міцелами нПАР у розчині, що супроводжується деагрегацією молекул барвника і зміною полярності їх мікрооточення. Аналогічний зсув максимуму поглинання барвника спостерігається на поверхні плівок, отриманих у присутності суміші нПАР Tween 20 та Pluronic F-127 (концентрація вище ккм), порівняно зі спектром на поверхні плівок, отриманих у присутності Tween 20 з концентрацією нижче ккм. Очевидно це є результатом взаємодії молекул барвника з молекулами нПАР на поверхні. При високих концентраціях нПАР у золі вони повністю не вимиваються з отриманих плівок.

Спектри люмінесценції барвника у розчині та на поверхні наведені на рис.2. У присутності міцелярних розчинів Tween 20 а також суміші Tween 20 та Pluronic F 127 спостерігається батохромний зсув максимуму та збільшення інтенсивності люмінесценції барвника у 5 разів (рис. 2А, криві 3, 4) у порівнянні з розчинами без ПАР, або у присутності Tween 20 нижче ккм (рис. 2А, криві 1, 2). Цей факт підтверджує взаємодією молекул барвника у розчині саме з міцелами нПАР та суттєвий вплив полярності мікрооточення на люмінесцентні характеристики барвника. В спектрах люмінесценції барвника на поверхні плівок SiO₂-ПЕ, отриманих у присутності різної концентрації нПАР, спостерігаємо схожу залеж-

ність. Інтенсивність люмінесценції барвника зростає у 30 разів на поверхні плівок, одержаних у присутності суміші нПАР, порівняно з плівками, що отримані без ПАР, або у присутності Tween 20 з концентрацією на рівні 0,2 ккм (рис. 2Б). Максимум люмінесценції барвника на поверхні 568 нм співпадає з максимумом його водно-міцелярних розчинів. Слід відмітити зменшення інтенсивності люмінесценції і незначний батохромний зсув максимуму спектрів SiO₂-ПЕ після їх контакту з більш концентрованим розчином барвника (рис. 2Б крива 4), що можна пояснити агрегацією молекул барвника на поверхні.

Отримані дані свідчать, що спектрофотометричні і люмінесцентні характеристики дослідженого поліметинового барвника суттєво залежать від природи і концентрації нПАР у золі SiO₂, а також від агрегації молекул самого барвника. Отже, такий барвник є перспективним оптичним зондом при дослідженні поверхні гібридних плівок SiO₂-ПЕ, отриманих у присутності нПАР.

Відомо, що досліджений клас поліметинових барвників активно вступає в окисно-відновні реакції, що супроводжується зменшенням оптичної густини їх розчинів у результаті руйнування молекул барвників [8]. Було досліджено дію ряду окисників на спектрофотометричні характеристики барвника №1 на поверхні SiO₂-ПЕ. Для цього гібридні плівки, з іммобілізованим барвником, занурювали в 1 ммоль/дм³ розчини наступних речовин: калій бромату, натрій нітриту, калій йодату, пероксиду водню, ферум (III) нітрату, калій перманганату, хлорної води (насичений водний розчин). Порівняно оптичні характеристики барвників іммобілізованих на поверхні SiO₂-ПЕ до та після контакту з окисниками. Найбільший відсоток знебарвлення (53, 48 та 30%) спостерігався після контакту гібридних плівок з хлорною водою, калій

перманганатом та натрій нітритом відповідно. Більш детально досліджено взаємодію барвника, іммобілізованого на поверхні SiO_2 -ПЕ, з хлорною водою. Максимальне знебарвлення поверхні гібридних плівок спостерігалося в діапазоні pH 2,5 - 3 через 10 хв контакту фаз. Отримано градувальний графік для сорбційно-спектрофотометричного визначення хлору у воді за допомогою гібридних плівок, модифікованих барвником

№1. Рівняння прямої має вигляд: $\Delta A(\%) = (-0,15 \pm 0,05) + (2,64 \pm 0,06) \cdot C(\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O})$, мг/дм³; де $\Delta A(\%)$ – зменшення оптичної густини плівки у відсотках при $\lambda_{\text{макс}} = 540$ нм; $R^2 = 0,997$; межа виявлення: 0,1 мг/дм³; діапазон лінійності градувального графіка 0,1–1,1 мг/дм³. Отримані результати дозволяють використати розроблену методику для визначення хлору у водопровідній воді на рівні та вище ГДК 0,2–0,5 мг/дм³ [17].

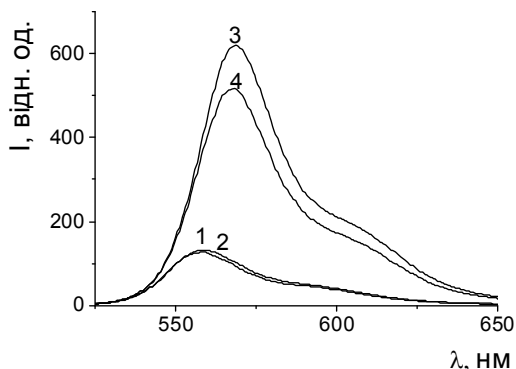


Рис. 2 А. Спектри люмінесценції $3 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³ водно-етанольних розчинів барвника № 1 за відсутності (1); і у присутності нПАР (2-4), $\lambda_{\text{ек}} = 509$ нм. Концентрація нПАР, моль/дм³: Tween 20 = $1 \cdot 10^{-5}$ (2); $3 \cdot 10^{-2}$ (3); суміш ПАР Tween 20 = $1 \cdot 10^{-2}$, Pluronic F 127 = $1 \cdot 10^{-3}$ (4), $t = 18^\circ\text{C}$; pH = 6

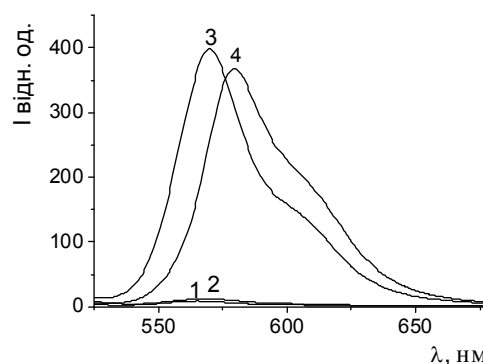


Рис. 2 Б. Спектри люмінесценції гібридних плівок після контакту з розчином барвника № 1; $\lambda_{\text{ек}} = 509$ нм; Вміст нПАР у золі, моль/дм³: Tween 20 = $1 \cdot 10^{-4}$ (1; 2); $2,5 \cdot 10^{-3}$ (3,4), Pluronic F 127 = $3,5 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³ (3; 4); Концентрація барвника у розчині, моль/дм³: $2,5 \cdot 10^{-6}$ (1; 3); $5 \cdot 10^{-6}$ (2, 4); $t = 18^\circ\text{C}$, pH = 6

Висновки. Поліметинові барвники є перспективними люмінесцентними зондами для дослідження поверхні гібридних плівок на основі SiO_2 -ПЕ, отриманих у присутності нПАР, а також чутливими елементами оптичних сенсорів для визначення окисників.

Список використаних джерел

1. Yining Shi. Optically Transparent Polyelectrolyte-Silica Composite Materials: Preparation, Characterization, and Application in Optical Chemical Sensing / Yining Shi, C. J. Selishkar // Chem. Mater. – 1997. – 9. – P. 821–829.
2. Optical Sensors and Biosensors Based On Sol-Gel Films / P. C. A. Jeromino, A. N. Araujo, M. Conceicao B. S. M. Montenegro // Talanta. – 2007. – 71. – P. 13–17.
3. Preparation of M41S family mesoporous silica thin films on porous oxides / L. Huang, S. Kawi, K. Hidajat, S.C. Ng // Microporous Mesoporous Mater. – 2005. – Vol. 82. – P. 87–97.
4. Shi Y. Optically Transparent Polyelectrolyte-Silica Composite materials: Preparation, Characterization, and Application in Optical Chemical Sensing / Y. Shi, C.J. Selishkar // Chem. Mater. – 1997. – Vol. 9. – P. 821–829.
5. Тананайко О.Ю. Оптимизация условий спектроскопического определения формальдегида с помощью гибридных пленок с иммобилизованным малахитовым зеленым / О.Ю. Тананайко, А.С. Моторина, Ю.И. Шмайдено // Методы и объекты химического анализа. – 2010. – Т. 6, № 1. – С. 49–55.
6. Моторина А.С. Спектроскопические характеристики композитных пленок на основе диоксида кремния, модифицированных цианиновыми красителями / А.С. Моторина, О.Ю. Тананайко, М.-П. Мазьер // Журнал прикладной химии. – 2010. – Т. 83, Вып. 5. – С. 745–750.
7. Наджафова О.Ю. Влияние поверхностно-активных веществ на сорбционные свойства композитных пленок на основе оксида силиция и

органического катионообменника, полученных по золь-гель технологии / Наджафова О. Ю., Дроздова М. В., Чурилова И. В. // Укр. хим. журн. – 2007. – Т. 73, № 4. – С. 98–102.

8. Ищенко А. А. Строение и спектрально – люминесцентные свойства полиметинового красителя – Киев : Наукова думка, 1994. – 231 с.
9. Моторина А.С. Сорбция фосфоромисных похідних ціанінових барвників плівковими покриттями на основі діоксиду силіцію та катіонних поліелектролітів / А.С. Моторина, О.Ю. Наджафова, М.-П. Мазьер // Вісник Київ. нац. ун-ту. Сер.Хімія. -2008. –Вип.47. – С.21-23.
10. Саввин С.Б. Поверхностно-активные вещества (Аналитические реагенты) / Саввин С.Б., Чернова Р.К., Штыков С.Н. – М.: Наука, 1991. – 251 с.
11. Bujdak J. The aggregation of methylene blue in montmorillonite dispersions / J. Bujdak, N. Iyi, T. Fujita // Clay Miner. – 2002. – V. 37, № 1. – P. 121–133.
12. Brinker C.I. Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing / Brinker C.I., Scherer G.W. – San Diego Academic Press, 1990.
13. Raman N.K. Template-based approaches to the preparation of amorphous, nanoporous silicas / Raman N.K., Anderson M.T., Brinker C.J. // Chem. Mater. – 1996. – Vol. 5. – P. 1682–271.
14. Mechanical stability of templated mesoporous silica thin films / Williford, R.E., Li X.S., [et al] // Microporous Mesoporous Mater. – 2005, № 85. – P. 260–266.
15. Continuous formation of supported cubic and hexagonal mesoporous films by sol-gel dip-coating / Lu Y., Gangull R, Drewlen C. A. [et al.] // Nature. – 1997. – V. 389. – P. 364–368.
16. Brinker C.I. Sol-Gel Science: The physics and chemistry of sol-gel processing / C.I. Brinker, G.W. Scherer – San Diego: Academic Press, 1990. – 912 p.
17. ДСанПІН 2.2.4-171-10 "Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною".

Надійшла до редколегії 30.04.14

С. Бучик, студ.

КНУ імені Тараса Шевченка, Київ,

А. Іщенко, д-р хім. наук

Інститут органічної хімії НАН України, Київ,

О. Тананайко, канд. хім. наук

КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КАТИОННЫХ ПОЛИМЕТИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ НА ПОВЕРХНОСТИ ГИБРИДНЫХ ПЛЕНОК

Показана возможность модифицирования поверхности гибридных пленок на основе SiO_2 , и катионообменных полиэлектrolитов катионными полиметиновыми красителями (индополикарбонаминами). Установлены оптимальные условия иммобилизации красителей, а также на примере хлора продемонстрирована перспектива использования гибридных пленок, модифицированных индополикарбонаминами, для сорбционно-спектроскопического определения окислителей.

Ключевые слова: золь-гель синтез, гибридные пленки, оксид кремния, полиметинового красители

S. Buchyk, Student
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv,
A. Ischenko, Professor
Institute of Organic Chemistry, NAS of Ukraine, Kyiv
O. Tananaiko, PhD
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

SPECTROPHOTOMETRIC AND LUMINESCENT PROPERTIES OF CATIONIC POLYMETHINE DYES ON THE SURFACE OF HYBRID FILMS

Hybrid silica films contained cation exchange polyelectrolytes were examined as optical sensor elements for sorption-luminescent detection of oxidants. The adsorption of polymethine cationic dyes (indopolycarbocyanines) 1–3 with different length of polymethine chain onto hybrid silica films was studied for this purpose. The sol-gel synthesis of hybrid silica films performed in the presence of structure directed compounds, non-ionic surfactants Tween 20 and Pluronic F127, and a mixture of poly sulfonates: polyvinyl and polystyrenesulfonic acids. The adsorption capacity of hybrid films was a function of the length of polymethine chain of the dyes and the surfactants content in silica sol. The highest adsorption capacity (5.0 $\mu\text{mol/g}$) was observed for the dye with the shortest methine chain onto the films obtained in the presence of mixture of non-ionic surfactants (Tween20 : Pluronic F127= 14 : 1, molar ratio). The obtained results correlate with the highest pore diameter of the studied films. The luminescent properties of the polymethine dye on the surface of the films are a function of surfactant content in silica sol. The luminescent intensity of the dye on the surface of hybrid film obtained in the presence of mixture of surfactants increases 30 times compare to the films without surfactant. That makes such dyes perspective luminescent probes for the testing of the surface hydrophobicity and porosity.

The absorption and luminescent intensities the hybrid films modified with polymethine dye decreased after their contact with the solution of oxidants. The highest discoloration (50–55%) was observed for chlorine solution, time of contact 10 minutes at pH 2.5–3.0. The calibration graph for sorption-spectrophotometric determination of chlorine using hybrid silica films modified with polymethine dye was obtained. The range of linearity is 0.1–1.0 mg/l, the LOD = 0.1 mg/l, which allow to determine chlorine in the tap water.

Keywords: sol-gel synthesis, hybrid films, silica, polymethine dyes.

УДК 543.05

І. Захарків, асп., М. Зуй, канд. хім. наук
КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

КАПІЛЯРНА РІДИННА МІКРОЕКСТРАКЦІЯ ДЛЯ КОНЦЕНТРУВАННЯ ФТАЛАТІВ

Запропоновано методику вилучення фталатів з водних зразків, що базується на попередньому концентруванні цільових речовин за допомогою капілярної рідинної мікроекстракції, з подальшим їх газохроматографічним визначенням з полуменево-іонізаційним детектором. Оптимізовано умови проведення мікроекстракції та розраховано її кількісні характеристики. Методика характеризується хорошою точністю та відтворюваністю.

Ключові слова: капілярна рідинна мікроекстракція, фталати, газова хроматографія.

Вступ. Фталати (діестери о-фталевої кислоти) широко застосовують як пластифікатори при виробництві полімерних матеріалів переважно на основі полівінілхлориду та полістиролу, а також синтетичних і натуральних каучуків для промислового, побутового, харчового і медичного використання. Фталати не утворюють хімічних зв'язків з полімером, тому здатні поступово мігрувати з готових виробів в навколишнє середовище. При застосуванні та утилізації полімерних виробів фталати можуть потрапляти у воду, ґрунт, повітря, харчові продукти і організм людини. Внаслідок високої термо- і фотостабільності, стійкості до гідролізу в нейтральних середовищах ці сполуки можуть накопичуватися в об'єктах навколишнього середовища [1, 2].

Фталати є токсичними речовинами, які здатні акумулюватися в жирових тканинах живих організмів і при впливі протягом тривалого часу проявляють мутагенну, канцерогенну і тератогенну дію [2, 3]. Для найбільш токсичних фталатів значення ГДК для питної води становлять кілька мкг/дм³ [1]. Для визначення таких кількостей аналіту необхідно застосовувати високоефективні методи вилучення і концентрування. В даний час відомі нормативно затверджені методики вилучення фталатів з води рідинною [4] або твердофазною екстракцією [5, 6] з подальшим їх газохроматографічним (ГХ) визначенням.

В останні роки спостерігається тенденція до мініатюризації та спрощення традиційних методів пробопідготовки, тому значного розвитку набувають нові методи виділення і концентрування, наприклад, такі, як мікроекстракція (МЕ). Рідинна МЕ має ряд переваг в порівнянні з традиційною екстракцією, основними з яких є зменшення кількості органічних розчинників і збільшення ефективності концентрування аналітів [7, 8, 9]. Запропоновано методики визначення фталатів за допомогою крапельної [10, 11] і твердофазної МЕ [12, 13] з подальшим ГХ визначенням.

Одним з типів рідинної МЕ є капілярна рідинна МЕ. Принцип її полягає у екстракції аналітів з водних розчинів через тонкий шар органічного розчинника, іммобілізованого в порах мембранного капіляра в розчин акцептора, що знаходиться всередині капіляра. Отриманий екстракт (розчин акцептора) використовують для аналізу хроматографічними методами. Для підвищення ефективності МЕ водний розчин аналіту перемішують [14].

Метою даної роботи є дослідження умов виділення й концентрування фталатів з водних зразків у акцепторну фазу методом капілярної рідинної МЕ з подальшим їх визначенням методом ГХ з полуменево-іонізаційним детектором (ПІД).

Об'єкти і методи дослідження. У роботі використовували диметилфталат (ДМФ), діетилфталат (ДЕФ), діізобутилфталат (ДіБФ), дибутилфталат (ДБФ) виробництва Sigma Aldrich, органічні розчинники та реактиви: толуол, гексан, гептан, октан, 1-октанол, хлорид натрію кваліфікації "х.ч.". Використовували мембранні поліпропіленові капіляри фірми „Membrana GmbH” (Wuppertal, Німеччина), характеристики капілярів наступні: внутрішній діаметр – 1,175 мм; товщина стінок – 0,3 мм; середній розмір пор – 0,2 мкм.

Визначення вмісту фталатів проводили на газовому хроматографі Agilent Technologies 6890N при наступних умовах: капілярна колонка HP-5 довжиною 30 м, внутрішнім діаметром 0,32 мм, товщиною нерухомої фази 0,25 мкм. Газ-носії – гелій, швидкість потоку 3,1 мл/хв. Температурна програма печі – 120–300°C (20°C/хв), 300°C (3 хв), температура випарника – 300°C, режим без ділення потоку, детектор полуменево-іонізаційний, 350°C, об'єм інжекції 1 мкл.

Стандартні розчини фталатів з концентрацією 100 г/дм³ готували розчиненням ДМФ, ДЕФ, ДіБФ, ДБФ в ацетонітрилі. Робочі розчини з концентраціями 5–100 мг/дм³ готували розведенням стандартних розчинів ацетонітрилом. Робочі водні розчини фталатів з концен-

траціями 40-200 мкг/дм³ готували розведенням ацетоні-рильних розчинів водою. Оптимізацію капілярної МЕ проводили при концентрації кожного фталату 0,2 мг/дм³.

Перед проведенням МЕ мембранний капіляр довжиною 28 мм занурювали в ацетон та обробляли ультразвуком впродовж 15 хв. Після чого очищений капіляр висушували на повітрі та зберігали у закритому скляному посуді. МЕ проводили наступним чином: капіляр витримували в органічному розчиннику впродовж 10 с, після чого капіляр продували повітрям 1 хв, запаювали один кінець, закріплювали в кришці віали і заповнювали органічним розчинником (об'єм 40 мкл). Капіляр занурювали у водний розчин (об'єм 10 мл) і фіксували його положення. Водний розчин перемішували за допомогою магнітної мішалки. Тривалість МЕ становила 15 хв. Екстракт всередині капіляру використовували для ГХ аналізу.

Результати та їхнє обговорення. Можливість застосування капілярної МЕ для вилучення і концентрування фталатів вивчали на модельних водних розчинах, що містять п'ять різних фталатів: ДМФ, ДЕФ, ДІБФ, ДБФ. При проведенні капілярної МЕ були оптимізовані наступні параметри: органічний розчинник, швидкість перемішування, вміст сильного електроліту, час проведення МЕ.

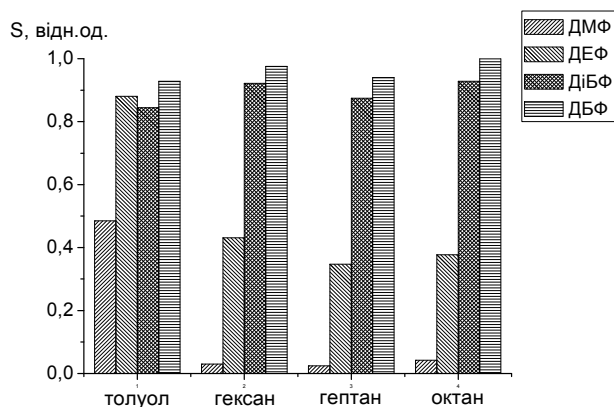


Рис. 1. Залежність аналітичного сигналу фталатів від природи органічного розчинника, $C=0,2$ мг/дм³

Для вилучення фталатів були досліджені найбільш типові для двофазної капілярної МЕ органічні розчинники: толуол, гексан, гептан, октан. З діаграми (рис. 1) видно, що найкращим з досліджених розчинників виявився толуол. Це можна пояснити тим, що він має подібну до фталатів природу – містить ароматичне кільце. При використанні толуолу були отримані найбільші хроматографічні піки, що зумовлено найменшою його втратою при МЕ та здатністю легко іммобілізуватися в порах мембранного поліпропіленового капіляру. Порівняно з насиченими вуглеводнями при використанні толуолу спостерігається набагато краще вилучення найбільш полярних фталатів (ДМФ і ДЕФ), що пояснюється їх відносно низькою розчинністю в неполярних розчинниках.

Важливим параметром у капілярній МЕ є швидкість перемішування, оскільки при цьому посилюється дифузія досліджуваних речовин у водному розчині. За рахунок цього покращується масоперенос молекул аналіту до поверхні мембранного капіляру. Оптимальною було обрано швидкість перемішування 850-950 об./хв, при подальшому збільшенні швидкості перемішування аналітичний сигнал не змінюється.

Відомо, що додавання сильних електролітів може покращувати екстракцію органічних речовин, тому було досліджено вплив сильного електроліту NaCl на ефективність вилучення фталатів толуолом методом капілярної МЕ (рис. 2). Встановлено, що при збільшенні концентрації NaCl аналітичний сигнал дещо зменшується

(за винятком ДМФ), що можна пояснити зменшенням розчинності органічного розчинника у воді, внаслідок чого зменшується втрата розчинника всередині капіляру при проведенні МЕ.

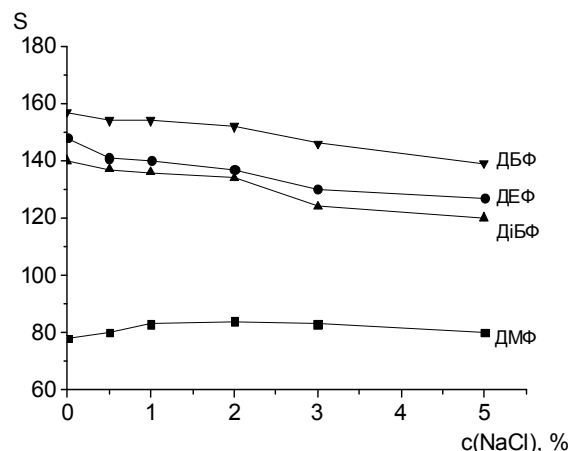


Рис. 2. Залежність аналітичного сигналу фталатів від вмісту сильного електроліту, $C=0,2$ мг/дм³

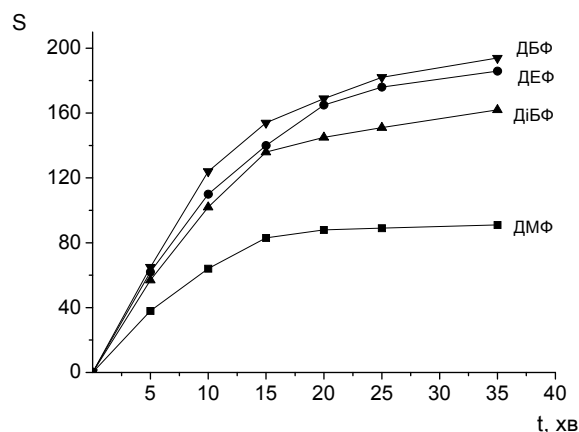


Рис. 3. Залежність аналітичного сигналу фталатів від часу проведення МЕ, $C=0,2$ мг/дм³, $C(\text{NaCl})=1\%$.

Досліджена залежність аналітичного сигналу фталатів від часу при проведенні МЕ. Як видно з рис. 3, площа хроматографічних піків росте зі збільшенням часу проведення рідинної МЕ, при цьому екстракційна рівновага впродовж 35 хв не досягається. На основі отриманих даних оптимальним часом було обрано 20 хв, оскільки при подальшій мікроекстракції погіршується відтворюваність результатів аналізу у зв'язку з частковим випаровуванням розчинника всередині капіляру.

Були побудовані градувальні графіки та розраховані межі виявлення за 3s-критерієм для кожного фталату, які наведено у табл. 1. Також в оптимальних умовах були пораховані коефіцієнти концентрування та межі виявлення для досліджуваних фталатів, що становлять 69–107 та 8–11 мкг/дм³ відповідно.

Таблиця 1
Характеристики градувальних графіків для визначення фталатів після капілярної мікроекстракції та її кількісні характеристики

Фталат	Рівняння градуального графіку	МВ, мкг/дм ³	К
ДМФ	$S=(-4\pm5)+(439\pm7)*C$	11	69
ДЕФ	$S=(-3\pm7)+(822\pm9)*C$	8	104
ДІБФ	$S=(4\pm6)+(724\pm9)*C$	9	86
ДБФ	$S=(3\pm7)+(845\pm8)*C$	8	107

Примітки: МВ – межа виявлення, розрахована за 3s-критерієм, мкг/л; К – коефіцієнт концентрування фталату.

Точність методики перевірено за методом введено-знайдено. Для досліджуваних фталатів в діапазоні концентрацій 40–200 мкг/дм³ відносно стандартне відхилення не перевищувало 7–9 %.

Висновок. Показана можливість застосування капілярної рідинної мікроекстракції для ГХ/ПІД визначення фталатів. Оптимізовані умови проведення та розраховані кількісні характеристики мікроекстракції фталатів. Розроблена методика мікроекстракції характеризується хорошою точністю та відтворюваністю.

Список використаних джерел.

1. Майстренко В.Н. Эколого-аналитический мониторинг стойких органических загрязнителей / Майстренко В.Н., Ключев Н.А. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2004. – 323 с.
2. Staples Ch. Phthalate Esters (The Handbook of Environmental Chemistry, part 3Q) / Staples Ch. – Springer, 2003. – 353 p.
3. Mikula P. Phthalates: toxicology and food safety – a review / Mikula P., Svobodova Z., Smutna M. // Czech J. Food Sci. – 2005. – V. 23. – P. 217–223.
4. Хромато-масс-спектрометрическое определение фталатов и органических кислот в воде. Методические указания. МУК 4.1.738-99
5. Patnaik P. Handbook of environmental analysis: chemical pollutants in air, water, soil, and solid wastes / P. Patnaik. – CRC Press, 2010. – 730 p.

6. Другов Ю.С. Пробоподготовка в экологическом анализе: практическое руководство / Другов Ю.С., Родин А.А. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний. – 2009. – 855 с.

7. Жидкофазное микроэкстракционное концентрирование примесей / Крылов В.А., Крылов А.В., Мосягин П.В., Маткивская Ю.О. // Журн. аналит. химии. – 2011. – Т. 66, № 4. – С. 341–360.

8. Sarafraz-Yazdi A. Liquid-phase microextraction / A. Sarafraz-Yazdi, A. Amiri // Trends Anal. Chem. – 2010. – V. 29, № 1. – P. 1–14.

9. Ouyang G. SPME in environmental analysis / G. Ouyang, J. Pawliszyn // Anal. Bioanal. Chem. – 2006. – V. 386. – P. 1059–1073.

10. Battle R. Application of single-drop microextraction to the determination of dialkyl phthalate esters in food simulants / R. Battle, C. Nerin // J. Chromatogr. A. – 2004. – V. 1045. – P. 29–35.

11. Aiming Q. Application of single drop microextraction in the determination of phthalate esters and parabens in drugs by gas chromatography-mass spectrometry / Q. Aiming, L. Meigui, M. Liqiu // Chin. J. Chromatogr. – 2008. – V. 26. – P. 306–309.

12. Development of a solid-phase microextraction method for the determination of phthalic acid esters in water / Prokupkova G., Holadova K., Poustka J., Hajslova J. // Anal. Chim. Acta. – 2002. – V. 457. – P. 211–223.

13. Determination of Trace Leaching Phthalate Esters in Water and Urine from Plastic Containers by Solid-Phase Microextraction and Gas Chromatography-Mass Spectrometry / M.-R. Lee, F.-Y. Lai, J. Dou, K.-L. Lin, L.-W. Chung // Anal. Lett. – 2011. – V. 44. – P. 676–686.

14. Rasmussen K.E. Developments in hollow fibre-based, liquid-phase microextraction / K.E. Rasmussen, S. Pedersen-Bjergaard // Trends Anal. Chem. – 2004 – V. 23, № 1 – P. 1–10.

Надійшла до редколегії 30.04.14

И. Захаркив, асп., М. Зуй, канд. хим. наук
КНУ имени Тараса Шевченко, Киев

КАПИЛЛЯРНАЯ ЖИДКОСТНАЯ МИКРОЭКСТРАКЦИЯ ДЛЯ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ФТАЛАТОВ

Предложена методика извлечения фталатов из водных образцов, основанная на предварительном концентрировании целевых компонентов с помощью капиллярной жидкостной микроэкстракции, с последующим их газохроматографическим определением с пламенно-ионизационным детектором. Оптимизированы условия проведения микроэкстракции и рассчитаны ее количественные характеристики. Методика характеризуется хорошей точностью и воспроизводимостью.

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

I. Zakharkiv, PhD-student, M. Zui, PhD
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

HOLLOW FIBER LIQUID-PHASE MICROEXTRACTION FOR PRECONCENTRATION OF PHTHALATES

A method of extraction of phthalates from water samples, based on the preconcentration of target compounds using hollow fiber liquid-phase microextraction, has been developed for gas chromatographic determination with flame ionization detector. Using this technique, target analytes are extracted from aqueous samples, through a supported liquid membrane of a porous polypropylene hollow fiber, into acceptor solution placed inside the lumen of the hollow fiber. After extraction, the acceptor solution is directly subjected to chromatographic analysis. The parameters of this microextraction procedure such as extraction solvent, agitation of the sample, salt addition and extraction time have been optimized. The results showed, that toluene was the most suitable extraction solvent because the highest analytical responses were obtained. In addition, toluene combined low loss of solvent during the extraction process and, compared to other tested organic solvents, it had the ability to be easily immobilized in the pores of the membrane. An agitation of the sample enhanced the extraction, and the analytical responses reached maximum at agitation speed 850–950 rev./min. Addition of inorganic salt leads to decrease of the analytical responses of phthalates, except in the case of the most polar dimethylphthalate. The extraction was more effective with increasing of exposure time, and optimal time was used 20 min. This time was chosen because of solvent loss was higher with growth of the extraction time. Using the optimum microextraction conditions the enrichment factors for phthalates were 69–107 and limits of detection reached 8–11 µg/l. During the concentration range from 40 to 200 µg/l the repeatability of the method was below 7–9%.

Key words: hollow fiber liquid-phase microextraction, phthalates, gas chromatography.

УДК 543.432'831

А. Трохименко, асп., О. Запорожець, д-р хим. наук
КНУ имени Тараса Шевченко, Киев

ЙОДОМЕТРИЧНЕ ТВЕРДОФАЗНО-СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ТІОСУЛЬФАТУ ОКИСНЕННЯМ ЙОГО ЙОДОМ ДО ТЕТРАТІОНАТУ

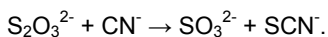
Розроблено методику йодометричного твердофазно-спектрофотометричного визначення тіосульфату у водних розчинах окисненням його йодом до тетрагіонату. Лінійність градувального графіка зберігається до концентрації тіосульфату 4,5 мг/дм³, межа виявлення становить 0,04 мг/дм³ при об'ємі проби 10 см³.

Ключові слова: тіосульфат, йодометрія, пінополіуретан, твердофазна спектрофотометрія.

Тіосульфати нестійкі, тому в природі практично не зустрічаються, за винятком деяких підземних вод сірководневих джерел [1]. Тіосульфати натрію і амонію застосовують у фотографії як фіксаж; в текстильній та целюлозно-паперовій промисловості при відбілюванні тканин і паперу як відновники; в гірничодобувній промисловості як альтернатива ціанідному вилуговуванню срібла і золота; в харчовій промисловості як регулятор кислотності (харчова добавка Е539); в медицині як антидот при отруєннях алкоголем, важкими металами, ціанідами, солями йоду і бромом, а також при лікуванні

алергічних захворювань, артрити, невралгії, деяких захворювань шкіри. Слід підкреслити, що іон тіосульфату відіграє важливу роль в аналітичній хімії. Незважаючи на впровадження в аналітичну практику новітніх реагентів, титрування йоду тіосульфатом залишається однією з найпоширеніших аналітичних операцій.

Для визначення тіосульфату відомі гравіметричні, титриметричні, спектроскопічні, електрохімічні та хроматографічні методи [2, 3]. Для фотометричного визначення тіосульфату здійснюють його ціаноліз у присутності купруму(II) або лантану(III), як каталізаторів [4, 5]:

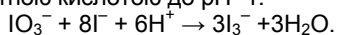


Далі тіоціанат, що утворився, визначають спектрофотометрично, наприклад, у формі ферум(III)-тіоціанатного комплексу.

Запропоновано методики визначення тіосульфату, що ґрунтуються на попередньому окисненні тіосульфату йодом з наступним визначенням утвореного йодиду іон-селективним електродом [1] або надлишку йоду спектрофотометрично у формі трійодиду [4]. Останній метод широко використовується при аналізі сумішей політіонатів після їх контрольованого постадійного перетворення у тіосульфат.

Мета роботи – підвищення чутливості іодометричної спектрофотометричної методики визначення тіосульфату у водних розчинах шляхом окиснення його йодом до тетратіонату з подальшим вилученням надлишку йоду пінополіуретаном (ППУ) на основі етерів та детектування за власним поглинанням методом твердофазної спектрофотометрії (ТСФ). Хіміко-аналітичні властивості індикаторної системи I_2 -ППУ описано нами в [6].

Методи та об'єкти дослідження. Усі реагенти були "х. ч." і використовувалися без додаткового очищення. Готували ~0,1 М розчин тіосульфату розчиненням відповідної наважки пентагідрату тіосульфату натрію в охолодженій до кімнатної температури свіжопрокип'яченій воді, що містить 0,01% натрію карбонат, як стабілізатор. Через тиждень цей розчин стандартизували іодометрично [7]. Робочі розчини тіосульфату готували відповідним розбавленням стандартного розчину деаерованою водою, що містить 0,01% Na_2CO_3 . Стандартний 0,01 М розчин йодату готували розчиненням 2,139 г калію йодату у воді і розбавленням до 1000 cm^3 . Робочі розчини йодату готували відповідним розбавленням стандартного розчину водою. Ацетатний буфер, розчини калію йодиду, сульфатної кислоти та інших реагентів готували згідно [8]. Розчин калію йодиду зберігали в посуді з темного скла у холодильнику. Для приготування стандартного розчину йоду суміш розчинів йодату і надлишку йодиду підкислювали сульфатною кислотою до pH~1:



При цьому утворюється еквівалентна вмісту йодату в суміші кількість йоду. Для приготування йодат-йодидної робочої суміші (РС) в колбу на 1 dm^3 вносили 6,3 cm^3 0,01 М розчину йодату, 30,0 cm^3 1,0 М розчину йодиду і розбавляли водою до мітки (мольне співвідношення компонентів ~1:500). Така суміш є надзвичайно стійкою у нейтральному середовищі.

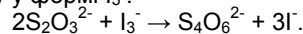
ППУ на основі етерів нарізали у формі дисків діаметром 15 мм і висотою 3,0 мм (середня маса дисків становила 0,024–0,025 г) і перед використанням промивали 0,1 М сульфатною кислотою, водою і ацетоном [6].

Світлопоглинання розчинів реєстрували спектрофотометром СФ-26, спектри світлопоглинання йоду на поверхні сорбенту – спектрофотометром Specord M 40 відносно чистої таблетки ППУ. Розсіювання світла твердою матрицею враховували застосуванням методу гетерохроматичної екстраполяції.

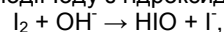
Методика експерименту. Утворення йоду, реакцію окиснення йодом тіосульфату до тетратіонату і сорбцію надлишку йоду здійснювали з використанням медичного шприца і ділільної лійки. Для цього шприцом об'ємом 10,0 cm^3 відбирали 1,0 cm^3 РС, 1,0 cm^3 0,1 М сульфатної кислоти, 5 хв. поспіль додавали 1,0 cm^3 ацетатного буферу, певний об'єм робочого розчину тіосульфату і воду до загального об'єму 10,0 cm^3 . Перемішували, витримували впродовж 5 хв. і розчин зі шприца через мембрану переносили у ділільну лійку, на дні якої попередньо було закріплено диск ППУ. При цьому зайве повітря з лійки витискувалося крізь компенсуючу голку-капіляр. Відкривали кран лійки і пропускали розчин

крізь шар сорбенту зі швидкістю 2,5 $\text{cm}^3/\text{хв}$. Сорбент діставали, віджимали між аркушами фільтрувального паперу, вміщували у кювету спектрофотометра верхнім боком у напрямку детектора і фотометрували.

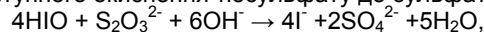
Результати та їх обговорення. Окиснення тіосульфату йодом і сорбція надлишку йоду на ППУ. В основі ТСФ визначення тіосульфату лежить його реакція з йодом за умов доданого до розчину точно відомого надлишку йоду у формі I_3^- :



Реакцію проводять у слабкокислому середовищі для запобігання взаємодії йоду з гідроксид-іонами:



та наступного окиснення тіосульфату до сульфату:



а також диспропорціонування йодатної(І) кислоти з утворенням йодату(V), що також окиснює тіосульфат до сульфату. Оскільки окиснення тіосульфату йодом навіть у слабколужному середовищі призводить до часткового окиснення тіосульфату йодатом(І) або йодатом(V) до сульфату, це викликає негативні похибки при визначенні тіосульфату.

Поява похибок при визначенні тіосульфату у сильнокислому середовищі пов'язана з частковим розкладом тіосульфату і окисненням йодиду киснем повітря. Отже, оптимальним для визначення тіосульфату було обрано слабкокисле середовище, для створення якого до розчину йоду з pH~1 додавали ацетатний буферний розчин до pH~5.

Надлишок йоду, що не прореагував з тіосульфатом, вилучали ППУ, як описано в методиці експерименту, і реєстрували світлопоглинання аналіту у фазі сорбенту.

В електронних спектрах поглинання ППУ, обробленого розчином трійодиду, спостерігається одна смуга поглинання ($\lambda_{\text{max}}=370$ нм) йоду, зв'язаного з Оксигеном поліетерних ланок ППУ за рахунок донорно-акцепторної взаємодії. Завдяки тому, що молекули йоду утворюють комплекси з переносом заряду з атомами Оксигену поліетерних груп сорбенту, що є донорами електронів [9]. Залежно від концентрації сорбованого йоду, забарвлення дисків ППУ змінюється від білого до жовто-коричневого різної інтенсивності. Аналітичний сигнал залишається стабільним понад дві доби, що свідчить про можливість детектування йоду на поверхні сорбенту методом ТСФ. Ізотерма сорбції йоду на ППУ належить до ізотерм типу Н1, що вказує на високу спорідненість сорбату до сорбенту. Максимальна ємність ППУ за йодом на вертикальній ділянці ізотерми становить 15 $\mu\text{моль/г}$.

При додаванні певних кількостей, що поступово збільшуються, тіосульфату до водного розчину відомої надлишкової концентрації йоду у формі трійодиду, вміст йоду у водному розчині і відповідно на поверхні ППУ зменшується. З рис., криві 1, 2, видно, що при цьому світлопоглинання ППУ при 370 нм змінюється пропорційно концентрації тіосульфату у розчині, що було покладено в основу методики його ТСФ визначення.

Побудова градуовального графіка. У шприці ємністю 10,0 cm^3 відбирають 1,0 cm^3 РС, 1,0 cm^3 0,5 М розчину сульфатної кислоти, через 5 хв. додають 1 cm^3 ацетатного буферного розчину, від 0 до 7,0 cm^3 5,6 мг/дм^3 розчину тіосульфату і воду до загального об'єму розчину 10 cm^3 , перемішують, вилучають йод на ППУ і реєструють аналітичний сигнал на поверхні сорбенту, як вказано вище.

За аналітичний сигнал приймали значення $\Delta A = A_0 - A_x = 0,73 - A_x$ при 370 нм, де A_0 – значення оптичної густини "холостої" проби за відсутності тіосульфату при концентрації I_3^- 18,9 $\mu\text{мМ}$, A_x – значення оптичної густини ППУ при введенні в систему певної кількості тіосульфату. Спектри сорбатів на ППУ вимірювали відносно таб-

летки ППУ, через яку попередньо пропускали 10,0 см³ РС без її підкислення, розбавленої у 10 разів водою, і обробляли методом гетерохроматичної екстраполяції. Градувальний графік описується рівнянням $\Delta A = -(0,01 \pm 0,01) + (0,16 \pm 0,03) \cdot C$, мг/дм³, ($R=0,999$). Межа виявлення, розрахована за 3σ -критерієм, становить 0,04 мг/дм³. Лінійність градувального графіка зберігається до концентрації тіосульфату у водному розчині 4,5 мг/дм³ при об'ємі проби 10,0 см³.

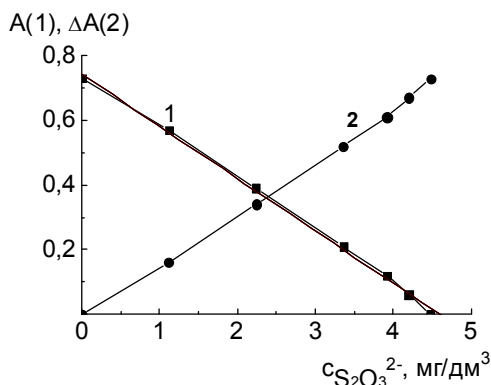


Рис. Залежність аналітичного сигналу на поверхні ППУ від концентрації тіосульфату в розчині

$\Delta A = A_0 - A_x$, де A_0 – оптична густина проби за відсутності тіосульфату при концентрації I_2^- 18,9 мкМ, A_x – оптична густина ППУ при введенні в систему певної кількості тіосульфату. $\lambda_{\max}=370$ нм

Вплив сторонніх іонів на визначення тіосульфату. Раніше нами показано [10], що сорбція гідрофобного йоду на ППУ є досить селективною. Компоненти вод, що не впливають на стан йоду у водному розчині, не чинять істотного впливу на його вилучення ППУ. Хлориди і броміди, що утворюють з йодом нестійкі комплекси складу I_2Cl^- і I_2Br^- також не впливають на вилучення йоду при їх концентрації $<0,5$ М.

Дослідження впливу сторонніх іонів на результати визначення тіосульфату здійснювали у такий спосіб. Шприцом ємністю 10,0 см³ відбирали 1,0 см³ РС, 1,0 см³ 0,5 М розчину сульфатної кислоти, витримували 5 хв. і додавали 1,0 см³ ацетатного буферного розчину, 2,0 см³ 5,6 мг/дм³ розчину тіосульфату, 1–5 см³ розчинів сторонніх іонів певної концентрації і воду до загального об'єму 10,0 см³. Перемішували, вилучали йод на ППУ і реєстрували аналітичний сигнал на поверхні сорбенту, як описано вище. Похибка визначення 0,01 мг тіосульфату при об'ємі проби 10,0 см³ не перевищувала $\pm 5\%$ у присутності $1 \cdot 10^3$ масового надлишку Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Ca^{2+} , Cd^{2+} , Al^{3+} , F^- , Cl^- , Br^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , HPO_4^{2-} , HCO_3^- .

Запропонована методика ґрунтується на окисненні тіосульфату йодом, тому інші окисники, такі як купрум(II), ферум(III) і нітрит, викликають появу похибки навіть при їх присутності в невеликих кількостях. Ферум(III) у присутності флуориду не заважає в кількостях до 100 мкг. Заважаючий вплив нітриту до 10000 мкг усувається додаванням 1 см³ 0,5 М сульфамінової кислоти. Сульфід і сульфат, що відновлюють йод, дають додатні похибки при вмісті ≥ 10 мкг. Їх заважаючий вплив при вмісті ≤ 100 мкг усували пропусканням азоту крізь розчин проби після підкислення сульфатною кислотою впродовж 30 хв. при швидкості потоку 400 см³/хв.

Визначення добавок тіосульфату у природних водах. Шприцом ємністю 10,0 см³ відбирають 1,0 см³ РС, 1,0 см³ 0,5 М розчину сульфатної кислоти, 5 хв. поспіль 1,0 см³ ацетатного буферного розчину, 1,0–6,0 см³ проби і воду до загального об'єму 10,0 см³. Перемішують і далі діють як при побудові градувального графіка. Вміст тіосульфату у зразку розраховують за градувальним графіком.

У таблиці наведено результати визначення тіосульфату методом ТСФ у деяких типах вод. Видно, що відносне стандартне відхилення при визначенні тіосульфату запропонованою методикою не перевищує 0,10, що свідчить про відсутність значимої систематичної похибки.

Таблиця

Результати визначення добавок тіосульфату у природних водах (n=4, P=0,95)

Зразок вод	Вміст тіосульфату, мг/дм ³			Вилучення, %
	Введено	Знайдено	Знайдено у зразку	
I	–	0,1	0,1	–
	2,2	2,4		104
	3,4	3,6		103
II	–	$<0,04$	$<0,04$	–
	2,2	2,1		95,0
	3,4	3,6		106
III	–	$<0,04$	$<0,04$	–
	1,1	1,0		91,0
	2,2	2,1		95,0
	3,4	3,5		103

Висновки. Запропонована йодометрична ТСФ методика визначення тіосульфату з використанням індикаторної системи I_2 -ППУ в природних водах є простою і екологічно безпечною. Методика ґрунтується на реакції, що лежить в основі титриметричного і спектрофотометричного визначення тіосульфату, але перевершує останню за чутливістю в ~ 10 разів за рахунок концентрування. Супутні речовини в кількостях, зазвичай присутніх у природних водах, не заважають визначенню. Реактиви, необхідні для проведення визначення, як правило, є в більшості лабораторій і витрачаються в мікрокількостях. При виконанні методики не утворюються токсичні відходи, як сорбент використовується матеріал, що випускається промисловістю.

Список використаних джерел

- Koh T. Determination of Thiosulphate at Trace Levels Using an Iodide Ion-selective Electrode / T. Koh, K. Kitami // *Analyst.* – 1989. – 114, № 2. – P. 191–194.
- Уильямс У. Дж. Определение анионов. [Текст]: Монография. – М.: Химия, 1982. – 621 с.
- Koh T. Spectrophotometric determination of thiosulfate by its oxidation with iodate / T. Koh, K. Kitami, Y. Yonemu // *Anal. Sci.* – 1991. – 7, № 1. – P. 81–85.
- Koh T. Analytical Chemistry of Polythionates and Thiosulfate. A Review / T. Koh // *Anal. Sci.* – 1990. – 6, № 1. – P. 3–14.
- Koh T. Determination of Tetrathionate, Thiosulfate, Sulfite and Trithionate in their mixtures by Spectrophotometry / T. Koh, Y. Miura, M. Ishimori, N. Yamamuro // *Anal. Sci.* – 1989. – 5, № 1. – P. 79–84.
- 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.
- Лурье Ю. Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. [Текст]: Монография. – М.: Химия, 1984. – С. 154–158.

8. Коростелев П. П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. [Текст]: Монография. – М.: Наука, 1964. – 398 с.

9. Дмитриенко С. Г. Пеннополиуретаны в химическом анализе: сорбция различных веществ и ее аналитическое применение / С. Г. Дмитриенко, Ю. А. Золотов // Успехи химии. – 2002. – 71, № 2. – С. 180–197.

10. Трохименко А. Ю. Постадійне вилучення пінополіуретанами співіснуючих у водних розчинах форм іоду / А. Ю. Трохименко, О. А. Запорожець // Вісник Львівського університету. Серія хімічна. – 2012. – № 53. – С. 185–191.

Надійшла до редколегії 30.04.14

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

ИОДОМЕТРИЧЕСКОЕ ТВЕРДОФАЗНО-СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТИОСУЛЬФАТА ОКИСЛЕНИЕМ ЕГО ИОДОМ ДО ТЕТРАТИОНАТА

Разработана методика иодометрического твердофазно-спектрофотометрического определения тиосульфата в водных растворах окислением его иодом до тетраатионата. Линейность градуировочного графика соблюдается до концентрации тиосульфата 4,5 мг/дм³, предел обнаружения составляет 0,04 мг/дм³ при объеме пробы 10 см³.

Ключевые слова: тиосульфат, иодометрия, пенополиуретан, твердофазная спектрофотометрия.

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

IODIMETRY SOLID-SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF THIOSULPHATE BY MEANS OF ITS OXIDATION TO TETRATHIONATE BY IODINE

A new iodometric solid-phase spectrophotometric (SPS) technique for the detection of thiosulfate anions in aqueous solutions by their oxidation into tetrathionate anions with iodine followed by the extraction and detection of the unreacted iodine on the ether-based polyurethane foam (PUF) was developed.

Reagent solutions were prepared using degassed distilled water. A standard solution of iodine was prepared by acidifying an aqueous solution containing an iodate salt and an excess of iodine with sulfuric acid to pH=1: $\text{IO}_3^- + 8\text{I}^- + 6\text{H}^+ \rightarrow 3\text{I}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$. PUF was cut in the form of cylinders with the diameter and the height of 15 and 3.0 mm, respectively.

SPS detection of thiosulfate is based on its reaction with known excess of iodine at pH=5: $2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{I}_2 \rightarrow \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2\text{I}^-$. Iodine was added to a solution containing a thiosulfate salt. The unreacted iodine was extracted with PUF. The light absorption of PUF (at 370 nm) changed proportionally to the concentration of the thiosulfate anions in the solution. The value $\Delta A = A_0 - A_x$ was taken as the analytical signal at 370 nm. Herewith A_0 is the light absorption of PUF with the known concentration of I_2 in aqueous solution in the absence of the thiosulfate salt (e.g., 18.9 μM), A_x is the light absorption of PUF containing the known amount of the thiosulfate salt. A calibration chart is described by equation $\Delta A = -(0.01 \pm 0.01) + (0.16 \pm 0.03) \cdot C$ (mg/L), ($R=0.999$). The value of detection limit is 0.04 mg/L calculated with 3 σ -criterion. The linearity of the calibration chart remained until the concentration of 4.5 mg/L for the thiosulfate salt in aqueous solution was reached (the test volume = 10.0 mL). The sorption of the hydrophobic iodine on PUF is rather selective. Any additional components in the analyzed aqueous solution do not affect the extraction of the iodine on PUF.

The described iodometric SPS technique for the detection of thiosulfate anions using the indicator system I_2 -PUF in nature water is simple and ecologically safe. Although the technique is based on the reaction that is widely used for the titrimetric and spectrophotometric detection of thiosulfate anions, it has much better sensitivity (by a factor of 10). Concomitant compounds which can be found in natural water do not affect the quantitative determination of the anions.

Key words: thiosulfate, iodometry, polyurethane foam, solid phase spectrophotometry.

УДК 543.42.062

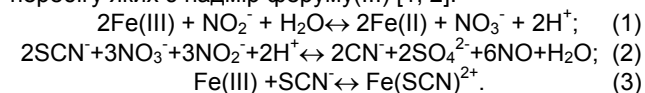
О. Трохименко, канд. хім. наук,
Д. Бойченко, магістр, В. Сухан, д-р хім. наук,
КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

ВПЛИВ АНІОНІВ МІНЕРАЛЬНИХ КИСЛОТ НА ШВИДКІСТЬ ПЕРЕБІГУ ФЕРУМ(III)-НІТРИТО-ТІОЦІАНАТНОЇ РЕАКЦІЇ

Досліджено вплив аніонів мінеральних кислот (сірчаної, соляної та азотної) на перебіг ферум(III)-нітрито-тіоціанатної реакції, що каталізується йодид-іонами. Встановлено, що швидкість перебігу реакції корелює з комплексоутворюючою дією аніонів до феруму(III). Виявлено умови перебігу каталітичної реакції за кімнатної температури.

Ключові слова: ферум(III), нітрит, тіоціанат, йодид, сульфат, хлорид, нітрат.

Вступ. Ферум(III)-нітрито-тіоціанатна реакція ґрунтується на каталітичній дії йодиду на перебіг ферум(III)-нітритної та тіоціанато-нітритної реакцій, індикатором перебігу яких є надмір феруму(III) [1, 2].



Ця індикаторна система використовується в аналітичній практиці для визначення іоду у формі йодиду кінетичним спектрофотометричним методом за 313 К [3, 4]. Каталітична дія йодиду пропорційна його концентрації за постійних умов проведення реакції. Заважаючий вплив на перебіг реакцій (1–3) мають деякі метали, зокрема Hg(II), що зв'язує йодид, і при її концентрації 0,01 мг/дм³ аналітичний відгук знижується [4].

Аналіз зразків з органічною матрицею здійснюють після кислотної або лужної мінералізації. У разі кислотної пробопідготовки усі форми іоду перетворюються в іодат, а у разі лужної – в йодид, що є каталітично-активною формою. Перевагою кислотного методу пробопідготовки є експресність, особливо в поєднанні з мікрохвильовим опроміненням. Але недоліком цього методу є як необхід-

ність наступного переведення іодату в йодид, так і утруднене поєднання агресивного середовища з наступним визначенням [5]. При аналізі зразків з органічною матрицею шляхом лужної мінералізації руйнуються окисники та відновники і забезпечується відкриваність іоду в досліджуваному зразку на 96–100% [6].

На кінетику перебігу ферум(III)-нітрито-тіоціанатної реакції, крім концентрації компонентів реакції, температури та природи розчинника, може впливати також іонна сила розчину. Для швидкості перебігу реакцій у розчинах виділяють три принципово різних випадки [7]: а) взаємодію між іонами з однаковими зарядами (у даному разі між SCN^- , NO_2^- і NO_3^-), яка прискорюється при збільшенні іонної сили ($Z_A \cdot Z_B > 0$); б) швидкість реакції між позитивно і негативно зарядженими часточками (у даному разі між Fe(III) і NO_2^-) зменшується при збільшенні іонної сили ($Z_A \cdot Z_B < 0$); в) на кінетику реакції між іоном і незарядженою молекулою іонна сила не впливає ($Z_B = 0$). Ферум(III)-нітрито-тіоціанатна реакція належить до іонного типу, тому недотримання постійної іонної сили може призвести до зростання похибки визначення.

Мета роботи – дослідження впливу аніонів (SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^-) мінеральних кислот на швидкість перебігу ферум(III)-нітридо-тіоціанатної реакції та пошук на цій підставі оптимальних умов перебігу її за кімнатної температури.

Методи та об'єкти дослідження. У роботі використовували такі розчини: 0,16 М $(\text{NH}_4)\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ в 2,4 М азотній кислоті; $4,74 \cdot 10^{-3}$ М KSCN ; $1,6 \cdot 10^{-4}$ М NaNO_2 , що готували за загальноприйнятими методиками. Розчини солей мінеральних кислот готували розчиненням у воді розрахованих наважок відповідних препаратів. Стандартний та робочі розчини іодиду одержували за [7]. Робочий розчин з концентрацією 0,01 мкг $\text{I}^-/\text{см}^3$ готували безпосередньо перед використанням. Усі препарати мали кваліфікацію не нижче ч. д. а.

Оптичну густину розчинів реєстрували спектрофотометром СФ-26.

Вплив аніонів мінеральних кислот на кінетику реакції вивчали за такою методикою: в пробірки вносили певні аліквотні частини розчинів іодиду, тіоціанату, феруму(III), солі певної мінеральної кислоти та воду до загального об'єму 8 см^3 . До одержаного розчину для запуску перебігу каталітичної реакції додавали 2 см^3 розчину нітриту натрію і негайно перемішували. Починаючи з цього моменту, відраховували секундоміром час, розчин переносили в кювету спектрофотометра та реєстрували оптичну густину через кожну хвилину впродовж 20 хв. При прискоренні реакції збільшувалися витрати феруму(III) (рівняння 1) та SCN^- (рівняння 2) і оптична густина розчинів $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$ (рівняння 3) відповідно зменшувалася.

Результати та їх обговорення. Визначення іоду у формі іодиду рекомендується [2, 3, 8] здійснювати при 313 К, оскільки за кімнатної температури швидкість реакції уповільнюється, а отже чутливість визначення знижується. Так, при 293 К при об'ємі розчину 10 см^3 у присутності 0,01 мкг I^- реакція перебігає повільно і за 20 хв $\Delta A = 0,20$ (рисунок, крива 1). За цих же умов при 313 К реакція перебігає швидше і за 16 хв. $\Delta A = 0,50$ (рисунок, крива 2), що є цілком достатнім для побудови градуального графіка. Однак, використання додаткового обладнання для забезпечення сталих умов експерименту за температур, вищих за кімнатну, ускладнює визначення.

Після сухої лужної мінералізації зразків подальше визначення іоду рекомендують здійснювати в сірчано-кислом середовищі [8, 9]. За мокрої кислотної пробі-дготовки зразків постає питання про вибір кислоти для мінералізації. При цьому необхідно враховувати не лише окиснювальну здатність кислот чи їх сумішей, а й брати до уваги вплив хімічної природи їх аніонів на наступне визначення.

Вивчення впливу сульфату за 293 К на перебіг реакції показує (рисунок), що введення зростаючої кількості сульфат-іонів призводить як до зменшення виходу індикаторного комплексу FeSCN^{2+} , так і до уповільнення каталітичної реакції (криві 3–5) аж до практично повного її призупинення (крива 5). Так, до перебігу каталітичної реакції зі збільшенням концентрації сульфату оптична густина розчину індикаторного комплексу FeSCN^{2+} зменшується від 0,50 до 0,38, 0,35 і 0,30. При цьому зі збільшенням концентрації сульфату також уповільнюється перебіг каталітичної реакції аж до практично повного її призупинення. Так, за 20 хв. її перебігу ΔA зменшується від 0,22 до 0,14 і 0,04. Поступове зменшення швидкості перебігу реакції зі збільшенням концентрації сульфат-іонів обумовлене не лише впливом іонної сили за рахунок доданої солі на коефіцієнти активності реагуючих часточок. Можливим є також схильність сульфату до комплексоутворення з ферумом(III).

Вивчення впливу хлорид-іонів за 293 К на перебіг реакції показує (рисунок), що введення їх зростаючої

кількості практично не впливає на вихід комплексу FeSCN^{2+} та прискорює каталітичну реакцію (криві 6–8) до значень (крива 8) близьких до тих, що одержують при 313 К без добавок аніонів (крива 11). Так, до перебігу каталітичної реакції зі збільшенням концентрації хлориду оптична густина розчину індикаторного комплексу FeSCN^{2+} залишається постійною. При цьому зі збільшенням концентрації хлориду прискорюється перебіг каталітичної реакції аж до досягнення значень, близьких до величин за 313 К без добавок аніонів. Так, за 15 хв її перебігу за 293 К ΔA збільшується від 0,16 (без добавок) до 0,30, 0,35 і 0,45. Каталітична реакція прискорюється зі збільшенням концентрації хлориду ймовірно внаслідок утворення лабільного різнолігандного комплексу складу $\text{Fe}(\text{SCN})\text{Cl}^+$, оскільки для галогенідно-тіоціанатних комплексів феруму(III) характерним є найпростіший склад $[\text{Fe}(\text{SCN})(\text{Hal})]^+$ [10].

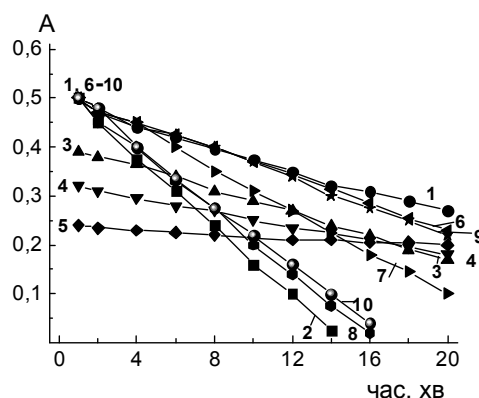


Рис. Вплив аніонів мінеральних кислот на швидкість перебігу ферум(III)-нітридо-тіоціанатної реакції

Концентрації, М: $(\text{NH}_4)\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ – 0,032; KSCN – $4,74 \cdot 10^{-4}$; NaNO_2 – $3,2 \cdot 10^{-4}$; HNO_3 – 0,48.

Концентрації калієвих солей мінеральних кислот, М, сульфату: 1 – 0; 2 – 0,05; 3 – 0,275; 4 – 0,5; хлориду: 1 – 0; 5 – 0,05; 6 – 0,5; 7 – 1,0; нітрату: 1 – 0; 8 – 0,5; 9 – 5,0. $V_{\text{розчинів}} = 10 \text{ см}^3$; 0,01 мкг I^- ; $\lambda_{\text{еф.}} = 490 \text{ нм}$, СФ-26

Вплив нітрату за 293 К на перебіг реакції свідчить про те (рисунок), що зростаюча кількість нітрат-іонів не впливає на вихід індикаторного комплексу FeSCN^{2+} , але прискорює перебіг каталітичної реакції (криві 9,10). Так, до перебігу каталітичної реакції зі збільшенням концентрації нітрату оптична густина розчину комплексу FeSCN^{2+} залишається постійною. При цьому зі збільшенням концентрації нітрату прискорюється перебіг каталітичної реакції. Так, за 15 хв її перебігу ΔA збільшується від 0,16 (без добавок) до 0,20, 0,40. Зі збільшенням концентрації нітрату реакція прискорюється, рівновага реакції (2) зміщується вправо. Крім того, нітрат – дуже слабкий комплексоутворювач і введення його зростаючої кількості призводить до прискорення перебігу досліджуваної реакції, як реакції між іонами з однаковими зарядами (у даному разі між SCN^- , NO_2^- і NO_3^-). Добавки хлориду і нітрату руйнують сульфатний комплекс феруму(III), що вводиться у систему у складі залізоамонійного галуни.

На підставі отриманих експериментальних даних і відомостей з літератури можна припустити, що при доданні солей мінеральних кислот відбуваються зміни в координаційній сфері тіоціанатних комплексів феруму(III), а отже є зміна редокс потенціалу системи. Це призводить до уповільнення чи прискорення досліджуваної окисно-відновної реакції, а отже, до необхідності дотримання однакового сольового фону як при визначенні іодиду, так і при побудові градуального графіка. Адже відомо [7], що специфічною особливістю висо-

козарядних іонів металів, у тому числі і феруму(III), є схильність до комплексоутворення і до можливості утворення у їхніх розчинах кількох хімічних форм, склад яких обумовлений природою та концентрацією фонових кислот і електролітів. Це є важливим не лише для координативної, але й для практичної аналітичної хімії цих елементів, оскільки хімічний стан металів у розчині значною мірою визначає напрямок і ступінь перебігу аналітичних реакцій.

Видно, що швидкість перебігу реакції без добавок аніонів (рисунк, крива 2) близька до перебігу дослі-

джуваної реакції за 297 K за умови добавок хлориду до його загальної концентрації 1 M (крива 8) або нітрату до його загальної концентрації 5 M (крива 10).

У таблиці наведено метрологічні характеристики перебігу ферум(III)-нітридо-тіоціанатної реакції без добавок за 313 K та за 293 K, а також з добавками хлориду і нітриту за 293 K. Видно, що метрологічні характеристики практично збігаються у разі першого та двох останніх випадків.

Таблиця

Метрологічні характеристики відомої та оптимізованої методик (n=3, P=0,95). Час перебігу реакції 14 хв.

Метрологічні характеристики методик	Відома [2], 313 K	Відома [2], 303 K	Оптимізована, 303 K
Рівняння градуального графіка, $x=C_{\text{Fe}}, \text{мкг/дм}^3$	$y=0,5443-0,05186x$	$y=0,5343-0,02186x$	$y=0,5452-0,04771x$
Лінійність градуального графіка, мкг/дм^3	0,05–10	0,12–10	0,06–10
Межа виявлення, мкг/дм^3	0,02	0,04	0,02
$S_R, \%$	10	15	10
Відкриваність, %	110–90	115–85	110–90

Висновки. Швидкість каталітичної ферум(III)-нітридо-тіоціанатної реакції корелює з комплексоутворюючою здатністю аніонів сильних мінеральних кислот відносно феруму(III). Оптимізовано експериментальні умови перебігу ферум(III)-нітридо-тіоціанатної реакції за концентраційними умовами, що дозволяє здійснювати визначення йоду у формі йодиду за кімнатної температури.

Список використаних джерел

1. Nogueira A. R. Flow Injection Spectrophotometric Catalytic Determination of Iodine in Milk / A. R. Nogueira, F. Mockiuti, G. B. Souza, O. Primavesi // Japan Society Anal. Chem. – 1998. – 18, Issue 6. – P. 559–564.
2. Moxon R. E. Automatic Methods for the Determination of Total Inorganic Iodine and Free Iodide in Waters / R. E. Moxon // Analyst. – 1984. – 109, Issue 4. – P. 425–430.
3. Haldimann M. Iodine content of food groups / M. Haldimann, A. Alt, A. Blanc, K. Blondeau // J. Food Comp. Anal. – 2005. – 18, Issue 6. – P. 461–471.

4. Hadayati M. Rapid acid digestion and simple microplate method for milk iodine determination / M. Hadayati, A. Ordoorkhani, M. Deneshpour // J. Clin. Lab. Anal. – 2007. – 21, Issue 5. – P. 286–292.
5. Лурье Ю. Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. [Текст]: Монография. – М.: Химия, 1984. – С. 154–158.
6. Шкадаускене О. П. Кинетическое определение йодида по реакции окисления бензидина хлорамином Б / О. П. Шкадаускене, Ю. С. Шкадаускас // Журн. аналит. химии. – 2001. – 56, № 2. – С. 192–194.
7. Химия комплексных соединений редкоземельных элементов / Под ред. Яцимирского К. Б. – К.: Наукова думка, 1966. – 493 с.
8. Трохименко О. М. Определение каталитическим спектрофотометрическим ферум(III)-нітридо-тіоціанатним методом общего йода в образцах с органической матрицей / О. М. Трохименко, Д. С. Бойченко // Известия вузов. Серия химия и хим. технология. – 2012. – 55, № 12. – С. 35–38.
9. Shelor C. P. Review of analytical methods for the quantification of iodine in complex matrices / C. P. Shelor, P. K. Dasgupta // Analytica Chimica Acta. – 2011. – 702, Issue 1. – P. 16–36.
10. Лукачина В. В. Лиганд-лигандное взаимодействие и устойчивость разнолигандных комплексов. [Текст]: Монография. – К.: Наукова думка, 1988. – 182 с.

Надійшла до редколегії 19.11.13

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

ВЛИЯНИЕ АНИОНОВ МИНЕРАЛЬНЫХ КИСЛОТ НА СКОРОСТЬ ПРОТЕКАНИЯ ЖЕЛЕЗО(III)-НИТРИТО-ТИОЦИАНАТНОЙ РЕАКЦИИ

Исследовано влияние анионов минеральных кислот (серной, соляной, азотной) на протекание железо(III)-нітридо-тіоціанатной реакции, катализируемой йодид-ионами. Установлено, что скорость протекания реакции коррелирует с комплексообразующим действием анионов к железу(III). Выявлены условия протекания каталитической реакции при комнатной температуре.

Ключевые слова: железо(III), нитрит, тиоцианат, йодид, сульфат, хлорид, нитрат.

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

INFLUENCE OF ANION OF A MINERAL ACID ON THE RATE OF IRON(III)-NITRITE-THIOCYANATE REACTION

For kinetic spectrophotometric determination of iodine in form iodide use iron(III)-nitrite-thiocyanate reaction at 313 K.

At the use of wet acid mineralization of samples with an organic matrix there is a question about the choice of acid for treatment. At the choice of oxidant it is necessary to take into account not only oxidizing ability of acids or their mixtures and also to take into account influence of chemical nature of anions of acids on next determination.

In this work investigated at 293 K and 313 K influence of concentration of anions of mineral acids (sulfate, chloride and nitrate) on flowing of iron(III)-nitrite-thiocyanate reaction that is catalyzed by the ions of iodide.

It was set that by the result of introduction at 293 K in the system of growing amount of ions of sulfate acid there is a decline of exit of indicatory complex FeSCN^{2+} and deceleration of catalytic reaction up to her practically complete halt. This is due to the change of activity coefficients of reaction components and susceptibility of iron(III) to form complexes with sulfate-ions. Introduction the increasing amounts of chloride or nitrate (293) has virtually no effect on the output indicator set FeSCN^{2+} , but accelerates the catalytic reaction to speed its progress at 313 without additives anions. A growing number of nitrate at 293 K does not affect the output indicator set FeSCN^{2+} , but accelerates the progress of catalytic reactions. It is suggested that the addition of salts of mineral acids, changes in the coordination sphere thiocyanate complexes of iron(III), and thus is a change in the redox potential of the system. It results in a decline or increase of speed of redox reaction, and therefore to the need to observe the same salt as background in determining iodide and the construction of calibration graphs. Thus, the rate of catalytic iron(III)-nitrite-thiocyanate response correlates with the ability of complexing anions of strong mineral acids relative to iron(III). Optimization of experimental conditions for the flow of iron(III)-nitrite-thiocyanate reaction conditions allows the determination iodine in form iodide at room temperature.

Key words: iron(III), nitrite, thiocyanate, iodide, sulfate, chloride, nitrate.

УДК: 543.4, 535.372:678

О. Кулинич, студ., Ю. Антонюк, асп.,
В. Старова, канд. хім. наук, М. Янчук, асп.,
О. Запорожець, д-р. хім. наук,
КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

ФЛУОРЕСЦЕНТНІ ВЛАСТИВОСТІ ФОСФОРОВІСНИХ ДЕНДРИМЕРІВ З ТЕРМІНАЛЬНИМИ β -ДИКЕТОНАТНИМИ ГРУПАМИ

Порівнянням інтенсивності флуоресценції фосфоровісних дендримерів з термінальними бензальдегідними, хлорбензеновими і β -дикетонатними групами показано, що покращення флуоресцентних властивостей дендримеру відбувається за рахунок приєднання до його поверхні β -дикетонатних функціональних груп. Серед всіх досліджених дендримерів найвищою флуоресценцією характеризується фосфоровісний дендример з термінальними β -дикетонатними групами четвертої генерації, що обумовлює перспективність його використання як флуоресцентного наномаркера.

Ключові слова: флуоресценція, дендримери, β -дикетони, флуоресцентні наномаркери.

Вступ. Фосфоровісні дендримери на основі гексафункціонального циклофосфазенового ядра характеризуються високофункціональною периферією та майже ідеальною сферичністю форми для генерацій вище третьої. Гідрофобний жорсткий скелет фосфоровісних дендримерів має високу хімічну і термічну стабільність та містить численні наноконтейнери визначених розмірів [1, 2]. Загалом такі особливості будови дендримерів обумовлюють їх здатність формувати комплексні часточки типу "хазяїн-гість" між молекулами дендримеру та органічного субстрату, що забезпечує перспективність їх використання як нанореакторів та нанокапсул для трансмембранного транспорту біологічно-активних речовин [3, 4]. Разом з цим легкість функціоналізації поверхні дендримерів сприяє синтезу принципово нових високомолекулярних сполук з наперед заданими фізико-хімічними властивостями, зокрема високою флуоресценцією та селективністю взаємодії з певними іонами металів для розробки ефективних флуоресцентних зондів, каталізаторів та наномаркерів.

Сьогодні створення нових класів дендримерів, що характеризуються високими флуоресцентними властивостями, є актуальним завданням діагностичної медицини [5]. Серед дендримерів, які знайшли застосування як флуоресцентні маркери при діагностиці онкозахворювань, віділяють такі дендримери, флуоресцентні властивості яких обумовлені наявністю у їх внутрішній будові органічного флуорофору або люмінесцентного металокомплексу; дендримери, що здатні утворювати комплекси типу "хазяїн-гість" з молекулою флуоресцентного індикатора; а також дендримери з периферійними функціональними групами, які мають власні флуоресцентні властивості, або набувають їх внаслідок комплексоутворення з іонами металів [6]. Останній тип люмінесцентних дендримерів вважається найбільш перспективним для створення флуоресцентних наномаркерів та зондів на іони металів [7, 8]. З нашої точки зору функціоналізація поверхні фосфоровісних дендримерів β -дикетонами, які, як відомо, є ефективними комплексоутворюючими лігандами [9], вбачається раціональним шляхом для розробки високочутливих флуоресцентних зондів.

Метою роботи було дослідження флуоресцентних властивостей фосфоровісних дендримерів з термінальними β -дикетонатними групами залежно від їх будови.

Експериментальна частина. Синтез досліджуваних фосфоровісних дендримерів проводили за схемою зазначеною у [10]. Робочі розчини фосфоровісних дендримерів з термінальними β -дикетонатними групами готували розчиненням точної наважки в ацетоні ("Merck", спектроскопічної чистоти). Флуоресцентні властивості дендримерів та їх здатність взаємодіяти з білками вивчали методом флуоресцентної спектроскопії із застосуванням спектрофлуориметра LS55 (Perkin-Elmer, UK). Спектри флуоресценції та збудження ре-

єстрували у діапазоні 200-600 нм з урахуванням фону розчинника за оптимальних довжин хвиль збудження та емісії для кожного дендримеру. Кислотність розчинів контролювали скляним електродом ЭСЛ-43-07 (Білорусь) за допомогою рН-метра рН-340.

Робочі розчини овалібуміну готували розчиненням відповідних наважок у воді згідно [11]. Концентрацію білку розраховували в мг/мл (у перерахунок на суху речовину).

Результати та їх обговорення. Для дослідження було обрано сполуки ряду фосфоровісних дендримерів (Gd0 – Gd4), що містять різну кількість 1,3-дикетонатних термінальних груп ($n_{\beta\text{-diketone}}$) та жорстку спряжену систему з різною кількістю N-N-P=S угруповань ($n_{\text{N-N-P=S}}$), табл. 1.

На рис. 1а видно, що зі збільшенням генерації інтенсивність флуоресценції (I) дендримерів підвищується. Такий ефект може бути спричинений збільшенням кількості ліпофільних β -дикетонатних груп на поверхні молекули дендримеру. Для підтвердження цього припущення було побудовано залежність співвідношення інтенсивності флуоресценції дендримерів Gd1 – Gd4 до інтенсивності дендримеру з найменшою кількістю β -дикетонатних груп Gd0 ($I_{\text{Gd1}}/I_{\text{Gd0}}$) від кількості β -дикетонатних груп у молекулі досліджених дендримерів. З рис. 1b видно, що інтенсивність флуоресценції дендримерів залежить від кількості термінальних β -дикетонатних груп у структурі молекули дендримеру та збільшується приблизно вдвічі із кожною наступною генерацією (n). Однак у випадку дендримерів високої генерації Gd3 та Gd4 спостерігається відхилення від загальної тенденції. Підвищене значення інтенсивності флуоресценції розчинів Gd3 та Gd4 може бути обумовлене різким зростанням жорсткості структури дендримерів та/або початком формування агрегованих часточок дендримеру.

З метою перевірки внеску β -дикетонатних груп у флуоресцентні властивості дендримерів були співставлені спектри емісії дендримерів з бензальдегідними, хлорбензеновими та 1,3-дикетонатними функціональними групами на поверхні їх молекул. З рис. 2 видно, що для фосфоровісного дендримеру з термінальними хлорбензеновими групами (Gcp) спостерігається нелінійна залежність інтенсивності флуоресценції від генерації, а для дендримерів з термінальними бензальдегідними групами (Gc) значення I зменшується із збільшенням n. Примітно, що довжина хвилі, при якій спостерігається максимум у спектрах флуоресценції ($\lambda_{\text{em}}^{\text{max}}$), не змінюється із ростом генерації дендримерів.

Різний вплив термінальних груп на флуоресцентні властивості фосфоровісних дендримерів може бути обумовлений відмінностями у їх ліпофільності. Так показник ліпофільності ($\log P$) зменшується в ряду β -дикетонатні, хлорбензенові та бензальдегідні групи. Примітно, що в такому ж порядку зменшується інтенсивність флуоресценції дендримеру, а також й $\lambda_{\text{em}}^{\text{max}}$ (табл. 2).

Таблиця 1

Досліджені фосфоровмісні дендримери					
Назва	Gd0	Gd1	Gd2	Gd3	Gd4
Формула					
$N_{\text{diketone}} (\bullet)$	6	12	24	48	96
$N_{\text{N-N-P=S}} (\circ)$	0	6	18	42	90

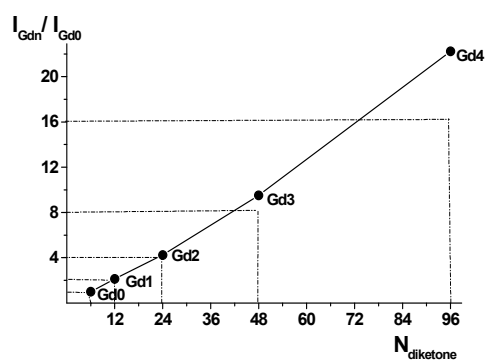
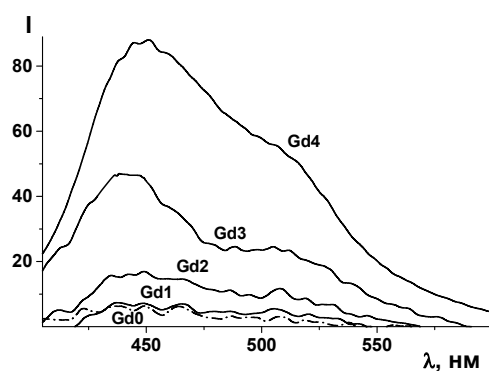


Рис. 1. Зміна інтенсивності флуоресценції ацетонових розчинів дендримерів різної генерації від кількості β-дикетонатних фрагментів в молекулі дендримеру
 $C_{\text{Gd}} = 1 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $\lambda^{\text{ex}} = 375 \text{ nm}$, $\lambda^{\text{em}} = 505 \text{ nm}$, розміри кювети, щілин збудження та емісії становили 10, 5 та 20 мм, відповідно.
 I_{Gdn} – інтенсивність флуоресценції дендримерів з 1 по 4 генерацію; I_{Gd0} – інтенсивність флуоресценції дендримеру з найменшою кількістю β-дикетонатних груп Gd0

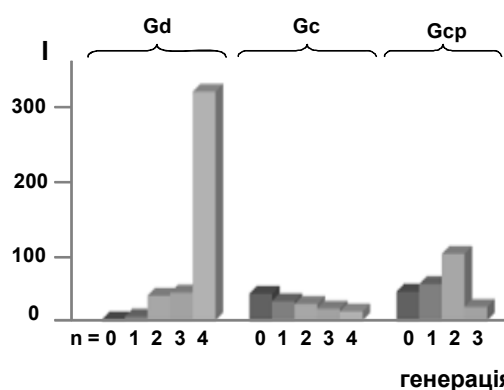


Рис. 2. Інтенсивність флуоресценції фосфоровмісних дендримерів з різними за ліпофільністю термінальними групами залежно від генерації.
 $C = 2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $\lambda^{\text{ex}} \approx 370 \text{ nm}$, розміри кювети, щілин збудження та емісії становили 10, 5 та 20 мм, відповідно

Таблиця 2

Значення $\lambda^{\text{em}}_{\text{max}}$ фосфоровмісних дендримерів третьої генерації від ліпофільності термінальних груп

Дендример	Функціональна група	I_{GP}	$\lambda^{\text{em}}_{\text{max}}, \text{ nm}$
Gd3		4,21	440
Gcp3		3,33	432
Gc3		2,10	412

Отже, найбільший квантовий вихід флуоресценції мають дендримери з термінальними β -дикетонатними групами. Із усіх досліджених фосфоровмісних дендримерів саме дендример з термінальними β -дикетонними групами четвертої генерації характеризується найбільшою інтенсивністю флуоресценції. Такі високі флуоресцентні властивості дендримеру четвертої генерації у поєднанні із високою ліпофільністю термінальних груп можна використати для розробки нових наномаркерів на його основі.

Для перевірки цього твердження було досліджено флуоресценцію Gd 4 у присутності білку овальбуміну. Встановлено, що при концентрації $1 \cdot 10^{-6}$ М дендример в ацетонному розчині практично не флуоресцює. Люмінесценція овальбуміну характеризується смугою випромінювання з $\lambda_{\text{max}}^{\text{em}} = 457$ нм не високої інтенсивності. При взаємодії білку з Gd4 інтенсивність флуоресценції овальбуміну зростає (рис. 3), що може бути використано при розробці люмінесцентних наномаркерів на основі фосфоровмісних дендримерів з термінальними β -дикетонатними групами.

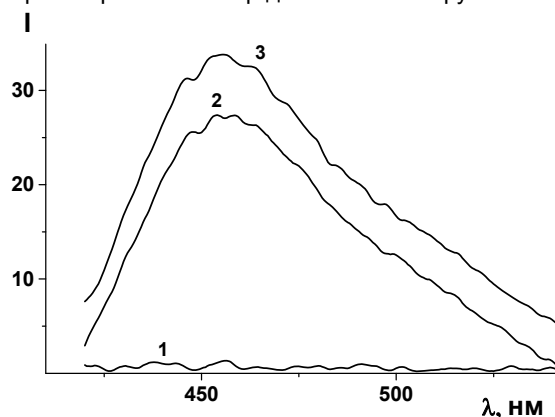


Рис. 3. Спектри флуоресценції ацетонових розчинів дендримеру Gd4 (1), овальбуміну (2) та їх суміші (3)
 $C_{\text{Gd4}} = 1 \cdot 10^{-6}$ М, $C = 0,1$ мг/мл, $\lambda^{\text{ex}} = 400$ нм, $\lambda^{\text{em}} = 457$ нм

О. Кулинич, студ., Ю. Антонюк, асп.,
 В. Старова, канд. хим. наук,
 М. Янчук, асп., О. Запорожец, д-р хим. наук,
 КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ ДЕНДРИМЕРОВ С ТЕРМИНАЛЬНЫМИ β -ДИКЕТОНАТНЫМИ ГРУППАМИ

Сравнением интенсивности флуоресценции фосфорсодержащих дендримеров с терминальными бензальдегидными, хлорбензеновыми и β -дикетонатными группами показано, что улучшение флуоресцентных свойств дендримера происходит за счет присоединения к его поверхности β -дикетонатных функциональных групп. Среди всех исследованных дендримеров наилучшими флуоресцентными свойствами характеризуется фосфорсодержащий дендример с терминальными β -дикетонатными группами четвертой генерации, что обуславливает перспективность его применения в качестве флуоресцентного наномаркера.

Ключевые слова: флуоресценция, дендримеры, β -дикетоны, флуоресцентные наномаркеры.

O. Kulynich, Student, Yu. Antoniuk, PhD-Student,
 V. Starova, PhD, M. Ianchuk, PhD-Student,
 O. Zaporozhets, Professor,
 Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

FLUORESCENT PROPERTIES OF β -DIKETONE PHOSPHORUS-CONTAINING DENDRIMERS

Dendrimers are branched cascade macromolecules that have globular structure with multivalent central nucleus, intermediate branches of the structure and the terminal functional groups on the surface. The features of structure of dendrimers provides the possibility to easily functionalize of their surface for elaboration of new specific reagents for selective extraction of metal ions, effective catalytic systems, high sensitive fluorescent probes and luminescent markers. The synthesis of new classes of dendrimers with preassigned physical-chemical properties continues to attract increasing attention. Therefore investigation of fluorescent properties of new phosphorous-containing dendrimers with terminal β -diketones groups seems an actual problem.

It was established, that the β -diketones phosphorous-containing dendrimers are characterized by higher fluorescence in comparison with other dendrimers which have benzaldehyde and chlorobenzene terminal groups. At that the intensity of fluorescence of phosphorous-containing dendrimers with terminal β -diketones groups increases approximately in two times with every next generation. Interesting, that their fluorescent intensity increases as much as the number of terminal β -diketones groups increases. The dendrimers of third and fourth generation are characterized the high fluorescent properties. The increasing of fluorescent properties of protein in the presence of molecules of β -diketones phosphorous-containing dendrimers causes the perspective of such dendrimers application as fluorescent nanomarkers.

Key words: fluorescence, dendrimers, β -diketones, fluorescent nanomarkers.

Таким чином, встановлено, що більш інтенсивною флуоресценцією характеризується фосфоровмісний дендример четвертої генерації з термінальними β -дикетонатними групами. Високі флуоресцентні властивості фосфоровмісних дендримерів з термінальними β -дикетонатними групами, а також здатність взаємодіяти з білками, обумовлюють можливість використання таких дендримерів як ефективних флуоресцентних маркерів при розробці нових діагностичних систем.

Список використаних джерел

1. Majoral J.-P. Dendrimers containing heteroatoms (Si, P, B, Ge, or Bi) / Majoral J.-P., Caminade A.-M. // Chem. Rev. – 1999. – Vol. 99, № 3. – P. 845–880.
2. Launay N. Synthesis and Reactivity of Unusual Phosphorus Dendrimers – A Useful Divergent Growth Approach Up to the 7th Generation / Launay N., Caminade A.-M., Majoral J.-P. // J. Am. Chem. Soc. – 1995. – Vol. 117, № 11. – P. 3282–3283.
3. Luminescence as a tool to investigate dendrimer properties / Ceroni P., Bergamini G., Marchioni F., Balzani V. // Prog. Polym. Sci. – 2005. – Vol. 30, № 3–4. – P. 453–473.
4. Stiriba S.-E. Dendritic Polymers in Biomedical Applications: From Potential to Clinical Use in Diagnostics and Therapy / Stiriba S.-E., Frey H., Haag R. // Angew. Chem. Int. Ed. – 2002. – Vol. 41, № 8. – P. 1329–1335.
5. Пул Ч. Нанотехнологии. Издание 2 / Пул Ч., Оуэнс Ф. – Техносфера, 2006.
6. Luminescent Lanthanide Ions Hosted in a Polylysine Dendrimer / Balzani V., Ceroni P., Juris A., Venturi M. Campagna S. // J. Am. Chem. Soc. – 2002, Vol. 124 (22). – P. 6461–6468.
7. Dendrimers based on a bis-cyclam core as fluorescence sensors for metal ions / Bergamini G., Ceroni P., Balzani V., Cornelissen L., et al. // J. Mater. Chem. – 2005. – Vol. 15. – P. 2959–2964.
8. Synthesis of fluorescent dendritic 8-hydroxyquinoline ligands and investigation on their coordinated Zn(II) complexes / Shen L., Li F., Sha Y., Hong X., Huang C. // Tetrahedron Lett. – 2004. – Vol. 45, № 20. – P. 3961–3964.
9. Пешкова В.М. β -Дикетоны / Пешкова В.М., Мельчакова Н.В. – М.: Наука, 1986. – 200 с.
10. Synthesis of Dendritic β -Diketones and Their Application in Copper-Catalyzed Diaryl Ether Formation / Keller M., Ianchuk M., Ladeira S., Caminade A.-M., Majoral J.-P. et al. // Eur. J. Org. Chem. – 2012. – № 5. – P. 1056–1062.
11. Практикум по биохимии: учебное пособие / Под ред. С.Е. Северина, Г.А. Соловьевой. – М.: Из-во МГУ, 1989. – 509 с.

Надійшла до редколегії 27.06.14

УДК 541.183.04:543.3

Е. Коноплицкая, канд. хим. наук,
КНУ имени Тараса Шевченко, Киев,
Г. Зайцева, канд. хим. наук,
Национальный медицинский университет имени А.А. Богомольца, Киев,
Н. Кобылинская, канд. хим. наук,
КНУ имени Тараса Шевченко, Киев,
О. Крониковский, доц.,
Национальный университет пищевых технологий, Киев
В. Зайцев, д-р хим. наук, чл. кор. НАН Украины,
КНУ имени Тараса Шевченко, Киев,

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА ПРОТОЛИТИЧЕСКИЕ И АДсорБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА КРЕМНЕЗЕМА, МОДИФИЦИРОВАННОГО ПРОПИЛТИОЭТИЛАМИНОМ

В работе были получены адсорбенты с ковалентно иммобилизованными N,S-органическими фрагментами: по реакции силанизации ($\text{SiO}_2\text{--SN}_{(\text{гом})}$) и поверхностной сборки ($\text{SiO}_2\text{--SN}_{(\text{рет})}$). Данные адсорбенты охарактеризованы методами ИК-спектроскопии и электронной спектроскопии диффузного отражения. Методами pH-метрического и кондуктометрического титрования определены концентрации привитых групп пропилтиоэтиламина. Показано, что данные образцы не имеют групп кислотной природы и стабильны при хранении. Изучены протолитические и адсорбционные свойства адсорбентов. Показано, что адсорбционные свойства образца полученного по одностадийному модифицированию значительно выше, чем образца полученного двухстадийно.

Ключевые слова: N,S-содержащие кремнеземы, кондуктометрия, pH-метрия, адсорбция, серебро, палладий.

Введение. Большое значение для изучения процессов комплексобразования в системе ион металла-адсорбент и выяснения влияния матрицы на кислотно-основные свойства закрепленных лигандов имеет информация о протолитических свойствах химически модифицированных кремнезёмов (ХМК) и поиск соответствующих констант [1]. На кислотно-основные свойства ХМК существенно влияет метод синтеза [2]. В большинстве случаев, вследствие неполного протекания реакций на поверхности кремнезёма, как при иммобилизации, так и при поверхностной сборке практически все ХМК имеют несколько функциональных групп. Причем число этих групп может увеличиваться пропорционально числу стадий синтеза ХМК. Даже в случае одностадийного модифицирования, помимо целевых функциональных групп на поверхности ХМК присутствуют, по крайней мере, остаточные силанольные группы [2]. Полифункциональность характерна для большинства ХМК, поэтому, при исследовании их свойств следует учитывать влияние всех типов протолитически-активных групп, находящихся на поверхности кремнезёма.

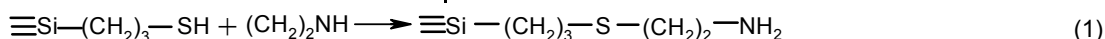
Титриметрические методы широко используются для определения концентрации протолитически-активных групп [3]. Наибольшее распространение получили методы pH-метрического и кондуктометрического титрования, взаимодополняющие друг друга [4]

Целью данной работы являлось изучение влияния метода синтеза на протолитические и адсорбционные свойства кремнезёмов, химически модифицированных группами пропилтиоэтиламина ($\text{SiO}_2\text{--SN}$), изучение и определение состава привитого слоя на поверхности ХМК.

Объекты и методы исследования. Кремнезем с ковалентно закрепленными группами пропилтиоэтиламина синтезировали двумя способами [5]:

1) одностадийной обработкой SiO_2 силанизирующим агентом – 3-аминоэтилпропилтриметоксисиланом ($\text{SiO}_2\text{--SN}_{(\text{гом})}$);

2) методом поверхностной сборки – путем преобразования тиольных групп ковалентно иммобилизованных на поверхность кремнезёма в пропилтиоамины при взаимодействии с этиленмином ($\text{SiO}_2\text{--SN}_{(\text{рет})}$) согласно схеме 1:



В качестве носителя использовали силикагель с размером частиц 70–230 меш, с диаметром пор 60 Å и объемом пор 0,75 м³/г.

ИК-спектры (в таблетках без наполнителя) регистрировали с использованием спектрофотометра с Фурье-преобразованием "Nicolett Nexus-470" в диапазоне частот 400–4000 см⁻¹.

Электронные спектры диффузного отражения (ЭС-ДО) образцов записывали с использованием спектрофотометра "Specord M-40" в диапазоне 200–830 нм относительно MgO.

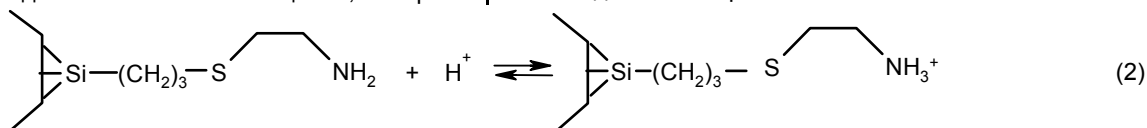
Кислотно-основное pH-метрическое титрование суспензий $\text{SiO}_2\text{--SN}$ проводили методом одной навески при комнатной температуре. Для этого к навеске образца (0,1 г) прибавляли 30 мл раствора KNO_3 с ионной силой 0,1 и выдерживали при комнатной температуре на протяжении 24 ч и титровали 0,01 М раствором HCl. Значения pH с точностью ±0,05 измеряли иономером "И-160М" с помощью стеклянного ЭЛС-41 и хлорсеребряного электродов. Для определения точки эквивалентности проводили ее обработку методом Грана [6], путем построения графической зависимости: $((V+V_{\text{HCl}}) \cdot 10^{-\text{pH}} = f(C(\text{HCl})))$, ммоль/г, где V – исходный объем суспензии, мл; V_{HCl} – объем добавленной HCl, мл. Точку эквивален-

тности находили линейной экстраполяцией участка кривой после насыщения на ось абсцисс.

Для кислотно-основного кондуктометрического титрования $\text{SiO}_2\text{--SN}$ навеску образца (0,1 г) помещали в 25 мл бидистиллята. Полученную суспензию выдерживали в сосуде Аррениуса на протяжении 24 ч до установления сорбционного равновесия, а перед титрованием термостатировали (точность термостатирования ±0,2°С) в течение 0,5 ч при 25°С. Титровали 0,0283 М раствором NaOH в сосуде Аррениуса с электродами из нечерненой платиновой жести, при постоянном перемешивании на магнитной мешалке. Сопротивление суспензии измеряли с помощью моста переменного тока Р-5058 при рабочей частоте 1 кГц. Результаты представляли в виде графической зависимости удельной электропроводности от концентрации титранта.

Обратное кондуктометрическое титрование $\text{SiO}_2\text{--SN}$ проводили путем прибавления к навеске образца (0,1 г) 5 мл 0,0694 М раствора AgNO_3 и 25 мл бидистиллята. Полученную суспензию выдерживали в темном месте на протяжении 24 ч при комнатной температуре. Затем избыток ионов Ag^+ оттитровывали 0,1 М раствором KCl и строили зависимость удельной электропроводности от концентрации титранта.

Результаты и их обсуждение. В ИК-спектрах $\text{SiO}_2\text{--SN}_{(\text{гом})}$ и $\text{SiO}_2\text{--SN}_{(\text{рет})}$ регистрируются полосы характерные для иммобилизованных органических фрагментов. В спектрах $\text{SiO}_2\text{--SN}_{(\text{гом})}$ и $\text{SiO}_2\text{--SN}_{(\text{рет})}$ идентифицируются полосы поглощения, характерные для ассиметричных и симметричных валентных колебаний, а также деформационных колебаний алкильных фрагментов: $\nu_{\text{ас}}(\text{C--H})$ и $\nu_{\text{с}}(\text{C--H})$ при $2880\text{--}2940\text{ см}^{-1}$ и $\delta(\text{CH}_2)$ при 1470 см^{-1} , соответственно. В диапазоне $1420\text{--}1650\text{ см}^{-1}$ регистрируются полосы деформационных колебаний углеродного скелета. В ИК-спектрах образцов не проявляется полосы поглощения SH-групп, в то время как валентные и деформационные колебания аминогрупп в спектре проявляются. В частности, в диапазоне $1500\text{--}1600\text{ см}^{-1}$ наблюдаются полосы поглощения, которые



Для расчета концентрации аминогрупп на поверхности синтезированных ХМК, вследствие нечеткости перегибов на кривых титрования (кривые не приводятся), использовали метод Грана [6] (рис.1). Полученные результаты приведены в таблице.

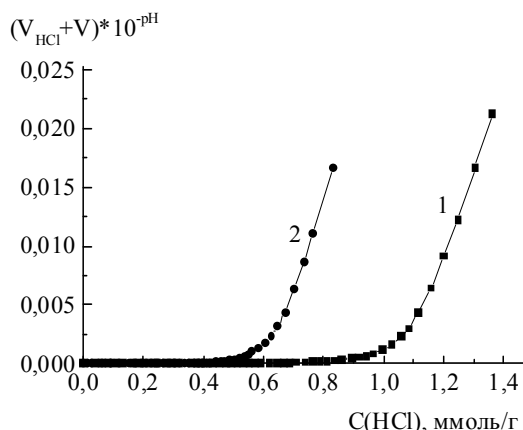


Рис. 1. Кривые pH-метрического титрования $\text{SiO}_2\text{--SN}_{(\text{гом})}$ (1) и $\text{SiO}_2\text{--SN}_{(\text{рет})}$ (2), в координатах Грана ($C_{\text{HCl}} = 0,01\text{ М}$, $V = 30\text{ мл}$)

На основе данных pH-метрического титрования $\text{SiO}_2\text{--SN}$ были построены изотермы адсорбции кислоты на поверхности $\text{SiO}_2\text{--SN}$ (рис. 2). Расчет сорбционных емкостей по изотермам ($\text{COE}(\text{HCl})$) показал, что они соответствуют общей концентрации функциональных групп (C_L) (таблица). Это подтверждает предположения о взаимодействии HCl с закрепленными группами по схеме 2 и свидетельствует об одностадийности процесса протонизации лиганда.

Результаты определения концентрации функциональных групп на поверхности полученных образцов ме-

могут быть отнесены к деформационным колебаниям алкиламинных групп и их протонированной формы ($\delta(\text{RNH}_2)$ и $\delta(\text{RNH}_3^+)$), что подтверждает прохождение реакции по схеме (1). ИК-спектры образцов $\text{SiO}_2\text{--SN}_{(\text{гом})}$ и $\text{SiO}_2\text{--SN}_{(\text{рет})}$ практически не отличаются и свидетельствуют о ковалентном закреплении органических групп на поверхности кремнеземного скелета.

В ЭСДО образцов $\text{SiO}_2\text{--SN}$ присутствуют полосы поглощения с максимумом при 250 нм и плечо при 350 нм , в видимой области спектра полосы отсутствуют.

Для изучения протолитических свойств $\text{SiO}_2\text{--SN}_{(\text{гом})}$ и $\text{SiO}_2\text{--SN}_{(\text{рет})}$ использовали метод pH-метрического титрования. Общая концентрация закрепленных групп (C_L) была рассчитана исходя из предполагаемой схемы взаимодействия сорбента с кислотой:

тодами pH-метрического титрования были дополнены методом кондуктометрии.

Таблица
Результаты определения концентрации функциональных групп на поверхности $\text{SiO}_2\text{--SN}_{(\text{гом})}$ и $\text{SiO}_2\text{--SN}_{(\text{рет})}$ (ммоль/г)

Образец	pH-метрия		Обратная кондуктометрия
	C_L	$\text{COE}(\text{HCl})$	$\text{COE}(\text{Ag}^+)$
$\text{SiO}_2\text{--SN}_{(\text{гом})}$	1,06	1,05	0,95
$\text{SiO}_2\text{--SN}_{(\text{рет})}$	0,62	0,61	0,56

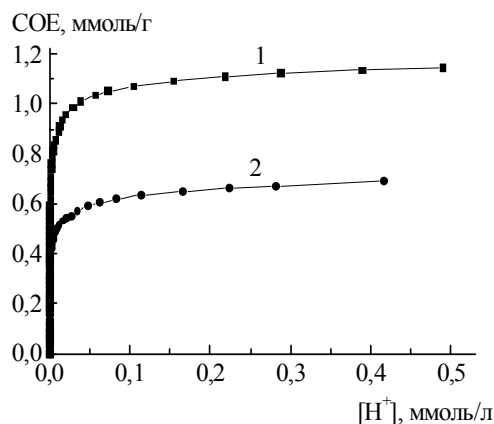
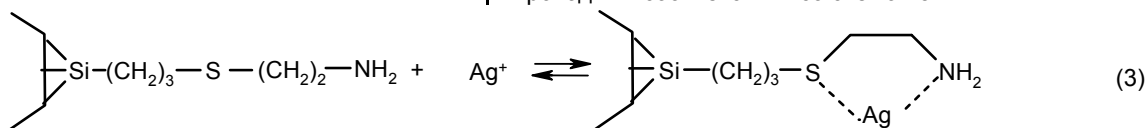


Рис. 2. Изотермы адсорбции хлороводородной кислоты на $\text{SiO}_2\text{--SN}_{(\text{гом})}$ (1) и $\text{SiO}_2\text{--SN}_{(\text{рет})}$ (2) в динамических условиях ($C_{\text{HCl}} = 0,01\text{ М}$, $V = 30\text{ мл}$, $m = 0,1\text{ г}$)

Схема кондуктометрического определения концентрации закрепленных групп на поверхности полученных образцов основана на принципе обратного титрования раствора AgNO_3 , который добавляется в избытке к ХМК. Хемосорбция ионов Ag^+ на поверхности $\text{SiO}_2\text{--SN}$ проходит в соответствии со схемой 3:



Изменение удельной электропроводности суспензии $\text{SiO}_2\text{--SN}$ в растворе AgNO_3 при титровании раствором KCl приведено на рис. 3. Как видно из рисунка, кривые обратного кондуктометрического титрования $\text{SiO}_2\text{--SN}$ имеют V-образную форму, положение минимума на котором соответствует концентрации ионов Ag^+ в растворе. Такая форма кривых обусловлена об-

разованием плохо растворимого соединения AgCl , что приводит к уменьшению концентрации ионов Ag^+ в растворе и соответственно понижает электропроводность суспензии. После точки эквивалентности, вследствие высокой подвижности ионов Cl^- , удельная электропроводность резко возрастает (рис. 3). По разности между введенной и равновесной концентрацией ионов Ag^+ ,

отнесенной к навеске ХМК, определяли величину COE по отношению к ионам Ag^+ (COE (Ag^+)) (таблица).

Как видно из таблицы, величины сорбционных емкостей, по данным pH-метрического и обратного конду-

ктометрического титрований совпадают, и составляют 0,62 и 1,06 ммоль/г для $\text{SiO}_2\text{-SN}_{(\text{гет})}$ и $\text{SiO}_2\text{-SN}_{(\text{гом})}$, соответственно (таблица).

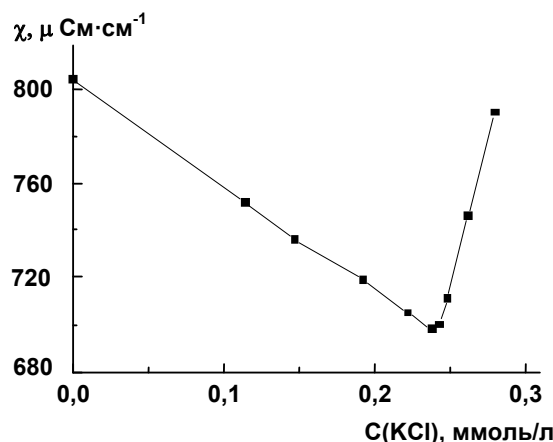
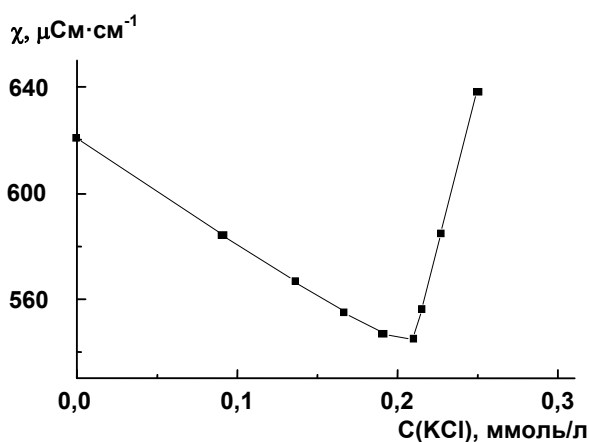


Рис. 3. Кривые кондуктометрического титрования избытка ионов серебра в суспензиях $\text{SiO}_2\text{-SN}_{(\text{гом})}$ (а) и $\text{SiO}_2\text{-SN}_{(\text{гет})}$ (б) раствором KCl ($m = 0,1$ г, $C(\text{KCl}) = 0,1$ М, $C_{\text{Ag}^0} = 0,0116$ ммоль/л)

Учитывая метод получения $\text{SiO}_2\text{-SN}_{(\text{гет})}$ [5], в результате неполного преобразования, кроме целевых групп пропилтиозиламина, могут присутствовать остаточные тиольные группы (схема 1). Кроме того, известно [4], что сера в серосодержащих кремнеземах может частично окисляться кислородом воздуха, что приводит к изменению свойств ХМК и необратимости адсорбционно-десорбционных процессов. Поэтому, было исследовано присутствие групп кислотной природы на поверхности $\text{SiO}_2\text{-SN}_{(\text{гет})}$ путем прямого кондуктометрического титрования исследуемых образцов раствором NaOH. Отсутствие перегиба и V-образного минимума на кривых титрования $\text{SiO}_2\text{-SN}$ указывает на отсутствие кислотных центров на поверхности исследуемых образцов. Повторное титрование образцов $\text{SiO}_2\text{-SN}$ после хранения на протяжении полугода, показало отсутствие изменений в кривых титрования, что подтверждает стабильность исследуемых образцов.

Известно [7], что N,S-содержащие ХМК образуют стойкие комплексные соединения с металлами платиновой группы. Сорбционные характеристики $\text{SiO}_2\text{-SN}_{(\text{гет})}$ были изучены на примере ионов Pd(II) [8]. Максимальная сорбционная емкость к ионам Pd(II) достигается при $\text{pH}=2$ и составляет 0,28 ммоль/г. Сравнение общей концентрации закрепленных групп определенной титриметрическими методами с COE по отношению к ионам Pd(II) позволяет предположить образование комплексов с соотношением $\text{Pd(II)} : \text{лиганд} = 1 : 2$. Это подтверждается данными ЭСДО иммобилизованных комплексов Pd(II) . В ЭСДО наблюдается одна полоса поглощения при 400 нм, интенсивность которой зависит от концентрации ионов Pd(II) в поверхностном слое, во всем изученном концентрационном интервале (10^{-3} – 10^{-5} моль/л).

Таким образом, в работе было предложено несколько способов получения образцов с N,S-содержащими ковалентно иммобилизованными пропилтиозиламинными группами. Показано, что не зависимо от спо-

соба получения, данные адсорбенты имеют однородный поверхностный слой, не содержат остаточных групп кислотной природы, стабильны при длительном хранении. Методами pH-метрического и кондуктометрического титрования определены концентрации закрепленных групп. Полученные результаты сопоставимы в пределах ошибки определения. Эффективность полученных адсорбентов была проверена по отношению к ионам палладия(II). Показано, что максимальная сорбционная емкость сорбента, полученного одностадийным модифицированием поверхности, в 2 раза выше, чем аналогичные характеристики для сорбента, полученного двухстадийно.

Список использованных источников

1. Холин Ю.В. Количественный физико-химический анализ комплексообразования в растворах и на поверхности химически модифицированных кремнезёмов: содержательные модели, математические методы и их приложения / Холин Ю. В. – Харьков: Фолио, 2000. – 288 с.
2. Wang H. Preparation of organically functionalized silica gel as adsorbent for copper ion adsorption / Wang H., Kang J., Liu H., Qu J. // J. Environ. Sci. – 2009. – V. 21, № 11. – P. 1473–1479.
3. Синтез и протолитические свойства периодически упорядоченных мезопористых органокремнезёмов типа MCM-41, функционализированных алкиламинами / В. И. Герда, Н. Г. Кобылинская, В. Н. Зайцев, В. Г. Ильин // Укр. хим. журн. – 2005. – Т. 71, № 10. – С. 112–119.
4. Кондуктометрическое определение концентрации кислотных центров на функционализированных материалах / В. Н. Зайцев, Н. Г. Кобылинская, Л. С. Костенко, В. И. Герда // Журн. аналит. химии. – 2008. – Т. 63, № 8. – С. 852–859.
5. Arakaki L. N. H. Ethylenimine in the synthetic routes of a new silylating agent: chelating ability of nitrogen and sulfur donor atoms after anchoring onto the surface of silica gel / L. N. H. Arakaki, C. Airolidi // Polyhedron. – 2000. № 19. – P. 367–373.
6. Физико-химические методы анализа // Под редакцией В. Б. Алесковского. – Л.: Химия, 1988. – 376 с.
7. Сорбция благородных металлов на силикагеле с ковалентно связанными с поверхностью дипропилдисульфидными группами / Трофимчук А.К., Дьяченко Н.А., Легенчук А.В., Лосев В.Н. // Укр. хим. журн. – 2004. – Т. 70, № 1 – С. 34–37.
8. Зайцев В.Н. Кремнезём з ковалентно закріпленими групами пропілтіозетиламіну як адсорбент для концентрування іонів золота (III) та паладію (II) з хлоридних розчинів / В. М. Зайцев, О. П. Коноплицька, Г. М. Зайцева // Методи і об'єкти хімічного аналізу. – 2008. – Т. 3, № 2. – С. 178–184.

Надійшла до редколегії 28.01.14

О. Коноплицька, канд. хім. наук
 КНУ імені Тараса Шевченка, Київ,
 Г. Зайцева, канд. хім. наук
 Національний медичний університет імені О.О. Богомольця, Київ,
 Н. Кобилінська, канд. хім. наук
 КНУ імені Тараса Шевченка, Київ,
 О. Кроніковський, доц.
 Національний університет харчових технологій, Київ,
 В. Зайцев, д-р хім. наук
 КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

ВПЛИВ МЕТОДУ СИНТЕЗА НА ПРОТОЛІТИЧНІ ТА АДСОРБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ КРЕМНЕЗЕМУ, МОДИФІКОВАНОГО ПРОПІЛТІОЕТИЛАМІНОМ

В роботі були отримані адсорбенти із ковалентно іммобілізованими N,S-органічними фрагментами: по реакції силанізації ($\text{SiO}_2\text{-SN}_{(\text{hom})}$) та методом збирання на поверхні ($\text{SiO}_2\text{-SN}_{(\text{het})}$). Дані адсорбенти досліджені методами ІЧ-спектроскопії та електронної спектроскопії дифузного відбиття. Методами рН-метричного та кондуктометричного титрування визначені концентрації закріплених груп пропілтіоетиламіну. Встановлено, що дані адсорбенти не містять груп кислотної природи та стійкі при зберіганні. Вивчені протоолітичні та адсорбційні властивості адсорбентів. Показано, що адсорбційні властивості адсорбенту отриманого методом одностадійного модифікування значно вищі, ніж адсорбенту, отриманого двошадійно.

Ключові слова: N,S-вмісні кремнеземи, кондуктометрія, рН-метрія, адсорбція, срібло, паладій.

O.Konopliiska, PhD
 Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv,
 G.Zaitseva, PhD
 Bogomolets National Medical University, Kyiv,
 N.Kobylinskaya, PhD
 Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv,
 O. Kronikovskiy, PhD
 National University of Food Technologies, Kyiv,
 V. Zaitsev, Professor,
 Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

EFFECT OF SYNTHESIS CONDITIONS ON THE PROTOLITIC AND ADSORPTION PROPERTIES OF SILICA MODIFIED WITH PROPYLTHIOETHYLEAMINE

Silica chemically modified by propylthioethyleamine was synthesized, their protolytic properties and application as an adsorbent for the removal of ions Pd(II) has been investigated. This ligand was grafted to the silica surface with two different routes: (1) as one-step reaction of silanization (homogeneous procedure, $\text{SiO}_2\text{-SN}_{(\text{hom})}$); (2) as multistep chemical modification of silica, using mercaptopropyltriethoxysilane, followed by aminoagent to convert the grafted surface SH-group to aminomoiety (heterogeneous procedure, $\text{SiO}_2\text{-SN}_{(\text{het})}$). The new solids were characterized by FTIR and diffuse reflectance UV-vis spectroscopy. It was shown that a combination of pH-metric and conductometric methods can generally picture of the grafted groups presence in the surface of SiO_2 . The amount of propylthioethyleamine groups grafted on the $\text{SiO}_2\text{-SN}_{(\text{hom})}$ and $\text{SiO}_2\text{-SN}_{(\text{het})}$ is found 1.05 mmol/g and 0.61 mmol/g, respectively. In addition these adsorbents are not contained free SH-groups and chemically stable a long period of time. The N,S-containing silica sample prepared by homogeneous procedure had 2 times higher adsorption capacity to ions Pd(II) than the sample by heterogeneous procedure. The results suggest that the prepared $\text{SiO}_2\text{-SN}_{(\text{hom})}$ adsorbent is potentially useful material for high effective adsorption of metal ions from aqueous solution.

Key words: N,S-containing silicas, conductometric titration, pH-metric titration, adsorption, silver, palladium.

UDK 544.47:544.344 + 546.73 + 546.74 + 546.264-31

K. Nifantiev, PhD student,
 O. Byeda, PhD, E. Ischenko, Professor,
 A. Mischanchuk, Engineer
 Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

THE METHANATION OF CO_2 OVER $\text{Co-Ni/Al}_2\text{O}_3$ CATALYSTS AT ATMOSPHERIC PRESSURE

The methanation of carbon dioxide under atmospheric pressure over a Co-Ni/ Al_2O_3 catalyst containing 5 wt% of metals prepared by the impregnation method was studied. Temperature of 95% conversion CO_2 for all examined catalysts falls into range 320–450°C at conditions of SV 100 ml/min, 0.1 MPa pressure, and composition of feeding gas mixture CO_2 – 2%, H_2 – 55%, He – 43%. Methane selectivity was sufficiently high – up to 98%.

Key words: methanation, carbon dioxide, supported catalysts, cobalt-nickel catalysts.

Reducing CO_2 emissions is an extensive and long-term task. In principle, there are three possible strategies with this regard – reduction of the amount of CO_2 produced, storage of CO_2 , and usage of CO_2 . It is impossible to decrease the CO_2 emissions by suppression of the economic activity. Global CO_2 recycling can solve this problem.

As a renewable and environmentally friendly source of carbon, catalytic approaches for CO_2 fixation in the synthesis of chemicals offer the way to mitigate the increasing CO_2 buildup. From the practical point of view, CO_2 is a cheap source of carbon for synthesis of value-added organic compounds like methanol and formaldehyde.

Low pressure process is more preferable for industrial use due to simplicity and safeness of set-up. First-row transition metals are advantageous as the catalyst because of low cost in comparison with platinum metals.

In recent years scientists focus their attention on high-pressure CO_2 hydrogenation process. Fe-Co and Fe-Ni

catalytic systems has also been studied carefully, however low-pressure process and Ni-Co catalytic system are still in its research infancy. Therefore, actual work could shed some light on the problem mentioned.

Catalysts with different Co:Ni ratio were synthesized by impregnation method. Calculated amount of metals was 5 wt.%. Catalysts impregnated with metal nitrates solution were pretreated with 50% H_2/He in a flow of 50 ml/min at 500°C for 2 h prior to the methanation. The methanation of CO_2 was performed with 1.0 g of catalyst in a 8 mm diameter fixed-bed reactor. The reaction was carried out at 0.1 MPa pressure in the temperature range of 150 to 500°C. The reactants, H_2 and CO_2 mixed with He at a ratio of $\text{H}_2/\text{He}/\text{CO}_2 = 55:43:2$ were co-fed into the reactor. The gas effluent was analyzed by an online gas chromatograph (Shimadzu GC-2014) equipped with a TCD detector using a molecular sieves 5A packed column for the separation of CO_2 , CO, CH_4 . The specific surface area was measured by

low-temperature adsorption of argon. Composition of feeding gas mixture was 90% He, 10% Ar. The gas effluent was analyzed with a TCD detector. Scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersion spectroscopy (EDS) (Jeol JSM-6490; Zeiss EVO 50 equipped with INCA EDS analyzers) was employed to determine metal distribution on the catalyst surface. XRD experiments were performed on DRON-4-07 using a filtered Co-K α X-ray source. Traces were collected from $2\theta=20^\circ$ to 100° with a step size of 0.05. Surface state of adsorbed particles was studied by thermally programmed desorption mass-spectrometry (TPD MS) for all samples been studied. The reduced catalyst was exposed under methanation experiment conditions. The catalyst was then cooled to ambient temperature, and then heated linearly in vacuum at $14^\circ\text{C}/\text{min}$ to 800°C while the effluent stream was analyzed for m/z range from 10 up to 60 by on-line quadrupole mass spectrometer MX7304A.

Table 1 shows the composition, the temperature of 95% conversion of CO_2 to CH_4 and CO ($T^{95\%}$) (100% conversion is unreachable due to thermodynamical restrictions) and selectivity (S_{CH_4}) towards CH_4 synthesis at $T^{95\%}$ for the catalysts been studied. Fig. 1 represents the temperature dependences of the conversion CO_2 to methane for samples containing Ni only, Co only and the most active sample (20% Ni). The most active catalysts are the samples № 5 with 20 wt.% Co ($S_{\text{CH}_4} = 98\%$ at 320°C) and № 6 with 15 wt.% Co ($S_{\text{CH}_4} = 97\%$ at 335°C) in active mass of catalyst (total Co and Ni – 5wt.% of bulk catalyst mass). The selectivity toward methane of all catalysts at operating temperature is high – about 95–98%. Pure Ni catalyst sample № 1 (Ni-5wt%/Al $_2\text{O}_3$) has moderate activity in CO_2 methanation and high selectivity towards methane in contrast with low activity of pure Co catalyst samples № 8 (Co-5wt%/Al $_2\text{O}_3$).

Table
The composition of catalyst active mass towards Ni and Co;
the temperatures of 95% conversion CO_2 to methane ($T^{95\%}$);
the selectivity towards CO_2 methanation
under operating conditions (S_{CH_4})

Sample number	Composition by metals (at. %)		$T^{95\%}, ^\circ\text{C}$	$S_{\text{CH}_4} \%$
	Ni	Co		
1	100	0	340	98
2	75	25	420	96
3	50	50	430	97
4	25	75	370	96
5	20	80	320	98
6	15	85	335	97
7	10	90	360	97
8	0	100	450	95

The specific surface area of the studied catalysts lies within the range of 35–40 m^2/g .

Non-linear dependency of the activity of studied catalysts against composition has been observed. To provide a clue to this fact, a methane yield has been plotted against composition of catalysts at temperatures 275°C and 325°C along with part of Ni-Co phase diagram (Fig. 2). Therefore it could be suggested that low-temperature hcp phase is more active than high-temperature fcc phase. Also increment of Ni content in active phase leads to enhance performance of the catalyst, provided that the hcp lattice will be saved.

To justify these suggestion SEM photographs of catalyst surface and XRD patterns have been performed. Due to low metal load there are no structural changes on catalysts surface in comparison with pure support (fig. 3). Dimensions of the particles of support are ca. 100 μm . Metal distribution

on the catalyst surface is even according to EDS analysis. Therefore XRD pattern (fig. 4) is not informative due to absence of relevant to Ni and Co peaks. Only reflexes of two phases: Al $_2\text{O}_3$ and AlO(OH) – are present.

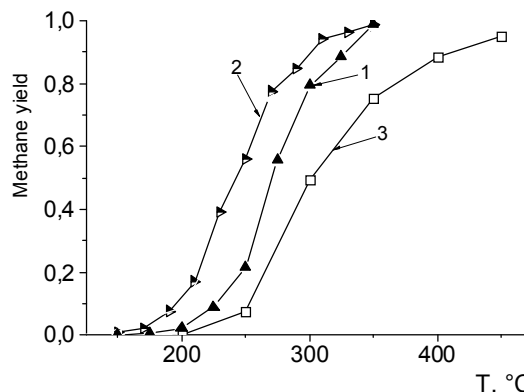


Fig. 1. The temperature dependences of the conversion of CO_2 into CH_4 over studied samples:

1 – the sample № 1 (100% Ni); 2 – the sample № 5 (20 % Ni 80% Co); 3 – the sample № 8 (100% Co)

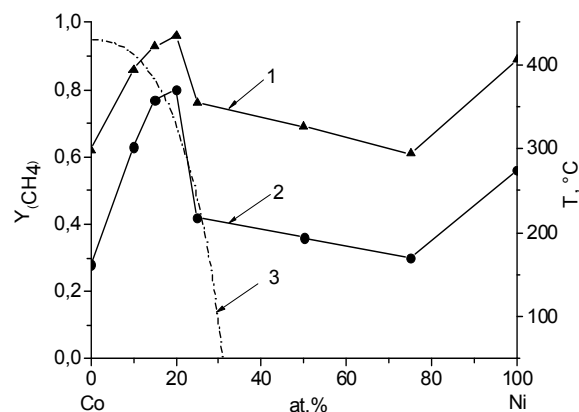


Fig. 2. Methane yield at temperatures 275°C and 325°C plotted against the catalyst composition; Ni-Co phase diagram line.

1 – methane yield at temperature 325°C against Ni content (at. %) in active mass of the catalyst;
2 – methane yield at temperature 275°C against Ni content (at. %) in active mass of the catalyst; 3 – Ni-Co phase diagram line hcp to fcc lattice transformation

Assuming mentioned above, influence of hcp-fcc lattice transformation on catalytic activity should be the subject of a separate study.

Surface state of adsorbed particles was studied by TPD MS for all samples been studied. There are no significant peaks relevant to CH_x species, although weak backgrounds signal of $m/z = 15$ (CH_3) species is present (fig. 5). Desorption of water, CO and CO_2 is detected. The low-temperature desorption peaks ($100\text{--}200^\circ\text{C}$) refer to physically adsorbed molecules, and high-temperature desorption peak of CO and CO_2 at approximately 400°C refers to the dissociatively adsorbed form of CO_2 , presumably the one that is utilized in the catalyzed process. Thermally programmed desorption results allowed to suggest that the formation of CH_x surface carbon species was not a rate-limiting step, due to absence of relevant CH_x species desorption peaks.

Gas chromatography of products revealed that the only product of reaction was CH_4 , with traces of CO. The activity for samples with 15–20 % of Co was extremely higher than that for pure Co or Ni (100°C lower conversion temperature). This can be attributed to optimal size of metal clusters and to the phase transition from hexagonal Co (low-temperature, more active) to cubic Co (high-temperature, less active); the temperature of this transition can be shifted in the presence of nickel.

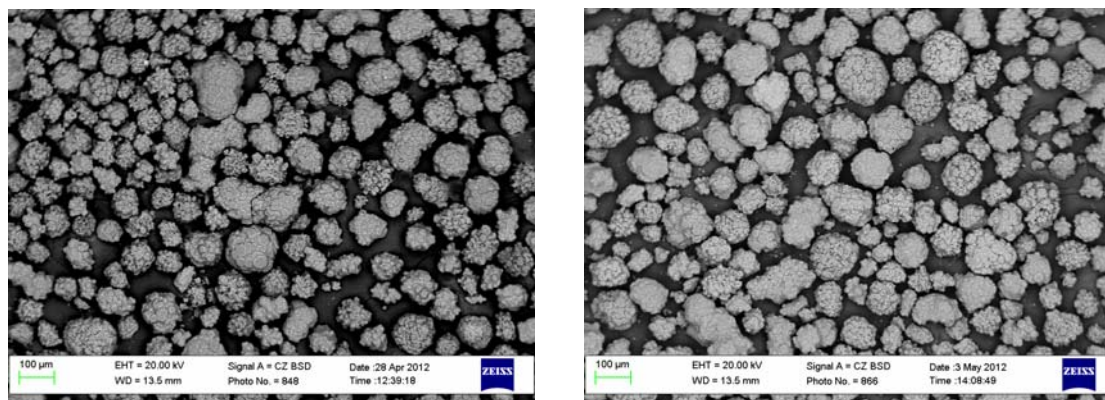


Fig. 3. SEM photographs of pure support (a) and sample № 3 (b)

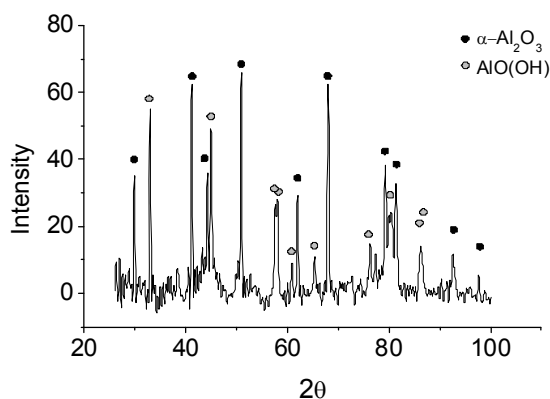


Fig. 4. XRD pattern of sample № 3

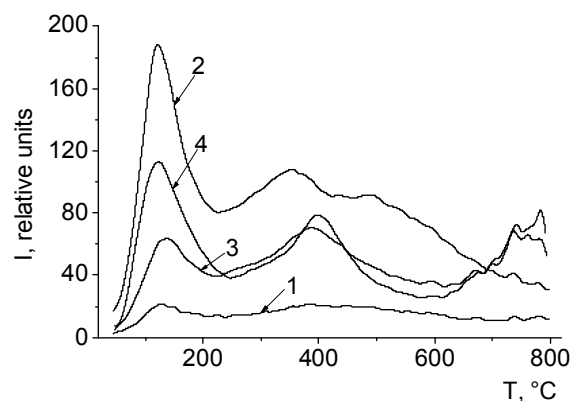


Fig. 5. TPD-MS pattern of sample № 6:
1 – m/z 15 (x10); 2 – m/z 18 (x0.3); 3 – m/z 28; 4 – m/z 44

Conclusions. The present study shows that mixed Ni-Co supported catalysts with 15–20 % Ni show higher activity and selectivity towards CO₂ methanation than single-metal Ni or Co catalysts.

References

1. Recent advances in catalytic hydrogenation of carbon dioxide / Wei Wang, Shengping Wang, Xinbin Ma et al. // Chem. Soc. Rev. – 2011. – V. 40. – P. 3369–4260.
2. Wei Wang. Methanation of carbon dioxide: an overview / Wei Wang, Jinlong Gong // Front. Chem. Sci. Eng. – 2011. – V. 5(1). – P. 2–10.

К. Ніфантиєв, аспірант, О. Беда, канд. хім. наук,
О. Іщенко, д-р хім. наук, О. Місчанчук, інженер,
КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

МЕТАНУВАННЯ СО₂ НА СО-NI/AL₂O₃ КАТАЛІЗАТОРАХ ПРИ АТМОСФЕРНОМУ ТИСКУ

Досліджено метанування діоксиду вуглецю за атмосферного тиску на Ni-Co/Al₂O₃ каталізаторах, що містять 5 % металу, приготованих методом просочування з наступним відновленням. Температура 95 %-ї конверсії СО₂ для всіх досліджених каталізаторів знаходиться в межах 320–450°C за наступних умов: об'ємна швидкість газового потоку – 100 мл/хв., тиск – 0,1 МПа, склад реакційної суміші – 2 % СО₂, 55 % Н₂, 43 % Не. Селективність за метаном складає близько 98%.

Ключові слова: метанування, діоксид вуглецю, нанесені каталізатори, кобальт-нікелеві каталізатори.

К. Ніфантиєв, аспірант, А. Беда, канд. хім. наук,
Е. Іщенко, д-р хім. наук, А. Місчанчук, інженер,
КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

МЕТАНИРОВАНИЕ СО₂ НА СО-NI/AL₂O₃ КАТАЛИЗАТОРАХ ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ

Исследован процесс метанирования диоксида углерода при атмосферном давлении на Ni-Co/Al₂O₃ катализаторах с содержанием металла 5 %, которые были получены методом пропитки с последующим восстановлением. Температуры 95%-ой конверсии для всех исследованных катализаторов находятся в интервале 320–450°C при следующих условиях: объемная скорость газового потока – 100 мл/мин., давление – 0,1 МПа, состав реакционной смеси – 2 % СО₂, 55 % Н₂, 43 % Не. Селективность по метану составляет 98%.

Ключевые слова: метанирование, диоксид углерода, нанесенные катализаторы, кобальт-никелевые катализаторы.

3. Heterogeneous catalytic CO₂ conversion to value-added hydrocarbons / Robert W. Dörner, Dennis R. Hardy, Frederick W. Williams et al. // Energy Environ. Sci. – 2010. – V. 3. – P. 884–890.

4. Richardson J.T. Improved Sabatier reactions for in situ resource utilization on Mars missions / J.T. Richardson // In Institute for Space Systems Operations – 1999–2000 Annual Report. – 2000. – P. 84–86.

5. Materials for global carbon dioxide recycling / K. Hashimoto, M. Yamasaki, S. Meguro et al. // Corros. Sci. – 2002. – V. 44. – P. 371–386.

Надійшла до редколегії 02.12.13

УДК 541.11

Н. Усенко, канд. хім. наук, Н. Котова, канд. хім. наук
КНУ імені Тараса Шевченка
М. Іванов, канд. хім. наук
Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАНУ
Н. Головата, канд. хім. наук
КНУ імені Тараса Шевченка

ТЕРМОХІМІЯ СПЛАВОУТВОРЕННЯ ФЕРУМУ З ПРАЗЕОДИМОМ ТА НЕОДИМОМ

Методом високотемпературної калориметрії в ізоперіболічному режимі визначено термохімічні властивості рідких сплавів подвійних систем Fe-(Pr, Nd). Дослідження парціальних ентальпій змішування для лантанодів виконано при 1829 K та при 1550 K – для феруму. Показано, що вивчені рідкі сплави цих систем утворюються із незначним виділенням теплоти і характеризуються дуже малими екзотермічними теплотами змішування. Ентальпії змішування в системі Fe-Pr мають також знакозмінний характер. Ці факти свідчать про слабку хімічну взаємодію між компонентами у розплавах феруму з легкими лантанойдами. Ентальпії, змодельовані за моделлю "оточеного атому", задовільно узгоджуються з отриманими експериментально.

Ключові слова: ферум, празеодим, неодим, високотемпературна калориметрія, ентальпії змішування, модель "оточеного атому"

Вступ. Дослідження останніх років однозначно свідчать про те, що можливість та умови отримання найновітніших металічних матеріалів з аморфною, квазікристалічною і нанокристалічною структурами, яким притаманний комплекс унікальних властивостей, значною мірою пов'язані з особливостями структурного стану й фізико-хімічної поведінки рідкої фази. Шлях дослідження високотемпературних розплавів від термодинамічних функцій до характеристик хімічної взаємодії компонентів, до структури, фізико-хімічних властивостей рідкого стану, а потім до розробки технології отримання зазначених принципово нових матеріалів представляється актуальним й найбільш перспективним.

Подвійні та потрійні сплави, що містять залізо та метали підгрупи лантану, дуже цікаві з точки зору можливостей їх технічного застосування, а саме як аморфні [1, 2], магнітні [3] та матеріали для водневих акумуляторів. Так, бінарні системи Fe-Pr і Fe-Nd викликають великий інтерес у зв'язку з відкриттям сполуки $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$ [4, 5]. Система Fe-Pr має важливу перевагу над системою Fe-Nd, оскільки постійні магніти зі сполуки $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$ виробляються із застосуванням методів порошкової металургії, в той час як магніти, що виготовляються на основі інтерметаліду $\text{Fe}_{14}\text{Pr}_2\text{B}$, можуть бути отримані безпосередньо з розплаву [6].

Надійна термодинамічна інформація для рідких сплавів Fe-Pr(Nd) необхідна для розрахунків фазових рівноваг у багатокомпонентних системах, яким притаманні унікальні технологічні властивості.

Об'єкти та методи дослідження. Утворення сплавів заліза з тривалентними лантанідами від Ce до Lu характеризується наявністю декількох інтерметалічних сполук, що формуються за перитектичними реакціями в області збагаченого на залізо складу [7]. Багато робіт присвячено вивченню фазових рівноваг та визначенню властивостей твердих сплавів систем Fe-Pr та Fe-Nd [8, 9]. Наявні дані з ентальпій, визначені прямим калориметричним вимірюванням, представлено тільки для системи Fe-Pr. Так, значення ентальпії утворення інтерметалідної сполуки $\text{Fe}_{17}\text{Pr}_2$ дорівнює $-1,95 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ [10]. Зовсім недавно стандартну енергію Гіббса утворення $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ визначено з вимірів активності; розрахункове значення при 1473 K становить близько $-2,5 \pm 1,1 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ [11].

Дуже небагато експериментальних результатів отримано до теперішнього часу для рідких Fe-Ln сплавів. Наприклад, наявні калориметричні вимірювання ентальпій змішування подвійних рідких сплавів Fe з La, Ce та Gd дають незначні екзотермічні значення $\Delta_m H$ (в деяких областях концентрації частково ендотермічні). В [12] наведено тільки значення парціальної ентальпії неодиму при 1850 K ($-15 \pm 4 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$). На сьогодні

відомості про термохімічні властивості рідких сплавів Fe-Nd та Fe-Pr в літературі відсутні [8].

Аналіз перелічених публікацій дозволяє зробити висновок про необхідність виконання більш систематичного калориметричного дослідження розплавів Fe-Ln.

В даній роботі методом ізоперіболічної калориметрії проведено визначення ентальпій змішування рідких сплавів систем Fe-Pr(Nd) у всьому концентраційному інтервалі.

Сплави заліза з лантанойдами, як відомо, дуже важко вивчати внаслідок їх дуже високої температури плавлення, високого тиску пари компонентів та їх високою реакційною здатністю відносно матеріалу тиглю [13]. Експерименти в системах проводились з використанням високотемпературного ізоперіболічного калориметру в захисній атмосфері гелію при тиску 10^5 Па та температурах 1550–1950 K. Апаратура і методика проведення експерименту аналогічні застосовуваним у більш ранніх дослідженнях [14, 15].

Чистота використаних металів була 99,95 % для Fe; 99,85 % для Pr і Nd. Зразки феруму переплавлялись у вакуумі в тиглях з оксиду алюмінію при 1850 K, зразки лантанодів механічно оброблялись у заповненому гелієм боксі та зберігались для запобігання окисленню у петролейному ефірі.

Парціальні теплоти змішування компонентів в подвійних розплавах вимірювались в процесі послідовного введення зразка металу при 298 K до ванни з рідким металом.

У кожній експериментальній серії зразки металів незначної маси (в межах 0,01–0,03 г) скидалися до калориметричної ванни (рідкий метал або сплав, вміщений в тигель з оксиду цирконію або молібдену; їх використання залежало від складу сплавів). Початкова маса металу у ванні складала приблизно 2-3 г. Зміна концентрації сплаву після кожної добавки становила менше 1,5 ат. %. Отже, ми визначали парціальні молярні ентальпії з достатньою точністю.

У ході експериментів розрахунок втрати ваги сплаву показав певне випаровування розплавів у випадку системи Fe-Nd (приблизно 3–6 % від маси сплаву) через високий тиск парів неодиму. Тиск парів рідкого Nd (близько 0,5 Па при 1550 K і приблизно 4,0 Па при 1700 K [16]) вищий, ніж у інших металах, що використовуються в експериментах. Таким чином, втрата ваги була віднесена на рахунок летючого компоненту й прийнята до уваги при розрахунку складу сплавів.

Експериментальний метод заснований на вимірюванні різниці температур ΔT (визначення температури проводилися з застосуванням термопари WRe5/WRe20) між зразком та еталонним зразком (тиглем, що вміщував Mo або W), нанесеної на графік ваги функції від часу релаксації температури (t). Подробиці експериментів,

методика калібрування та процедури обчислення були такими ж, як описано в роботі [17].

Результуючий тепловий баланс для ендотермічних ефектів описувався таким рівнянням:

$$k \int \Delta T(t) dt = \Delta H_{i,298}^T + \Delta \bar{H}_i \quad (1)$$

де k – молярна термічна константа калориметру; $\Delta H_{i,298}^T$ – стандартна ентальпія нагрівання зразків (на 1 моль металу, скинутого до ванни) від 298 К до температури рідини у ванні, запозичена з [18]; $\Delta \bar{H}_i$ – вимірювана парціальна молярна ентальпія змішування i -того компонента. Значення стандартної $\Delta H_{i,298}^T$ ентальпії нагрівання металів, що використовувалося в експериментах, також могло містити як внесок ентальпії плавлення компонента (у випадку Fe), якщо температура плавлення була вищою за температуру експерименту. За стандартний стан приймався стан рідких компонентів.

Масив експериментальних даних $\Delta \bar{H}_i$ для кожного компонента оброблявся статистично (у вигляді часткової α -функції, визначеної як $\alpha_i = \Delta \bar{H}_i (1 - x_i)^{-2}$) за методом найменших квадратів з використанням ортогональних поліномів Форсайта [19], які на заключному етапі перетворювались у степеневі. Процедура обчислення,

$$\Delta_m H_{Fe-Pr} = x_{Pr} (1 - x_{Pr}) (-3,60 + 9,58x_{Pr} - 22,03x_{Pr}^2 + 56,45x_{Pr}^3 - 34,91x_{Pr}^4), \quad (2)$$

$$\Delta_m H_{Fe-Nd} = x_{Nd} (1 - x_{Nd}) (-5,76 + 2,79x_{Nd} + 0,98x_{Nd}^2). \quad (3)$$

На рис. 1 наведено масиви експериментальних точок та представлено отримані криві, що апроксимують концентраційні залежності ентальпій змішування в розплавах цих двох систем.

яка базується на рівнянні Гіббса-Дюгема, дозволяє отримувати згладжені значення обох парціальних для компонентів та інтегральної ентальпії змішування з довірчими інтервалами, що дорівнюють подвоєному стандартному відхиленню відповідної апроксимуючої α -функції. Для отримання самоузгодженого виразу для вимірюваних парціальних ентальпій для всього складу дві гілки інтегральної α -функції ($\alpha = \Delta_m H \times x_i^{-1} (1 - x_i)^{-1}$) обробляли сумісно з обох сторін чистих компонентів для отримання за методом найменших квадратів найбільш оптимальної згладжуючої кривої.

Результати та їх обговорення. Для рідких Fe-Pr і Nd-Fe сплавів експериментальні ентальпії змішування виміряно у всьому концентраційному інтервалі. Парціальні для Pr та Nd ентальпії в областях складу сплавів, збагачених на ферум, визначено з використанням тиглів з цирконію при 1829 К. Парціальні ентальпії для Fe вимірювалися в розплавах зі сторони лантановидів, із застосуванням молібденових тиглів (вміст заліза складав менше 10% ат.); та тиглів з цирконію для розплавів, що містили до 58 ат.% Fe, при 1550 К. Результуючі рівняння для інтегральної ентальпії змішування при 1829 К, обчислені виходячи із згладжених за складом α -функцій для всього концентраційного інтервалу, наступні (кДж·моль⁻¹):

Парціальні для компонентів та інтегральні ентальпії змішування розплавів Fe-Pr і Fe-Nd, розраховані із згладжених α -функцій, представлено в табл. 1 і 2 відповідно.

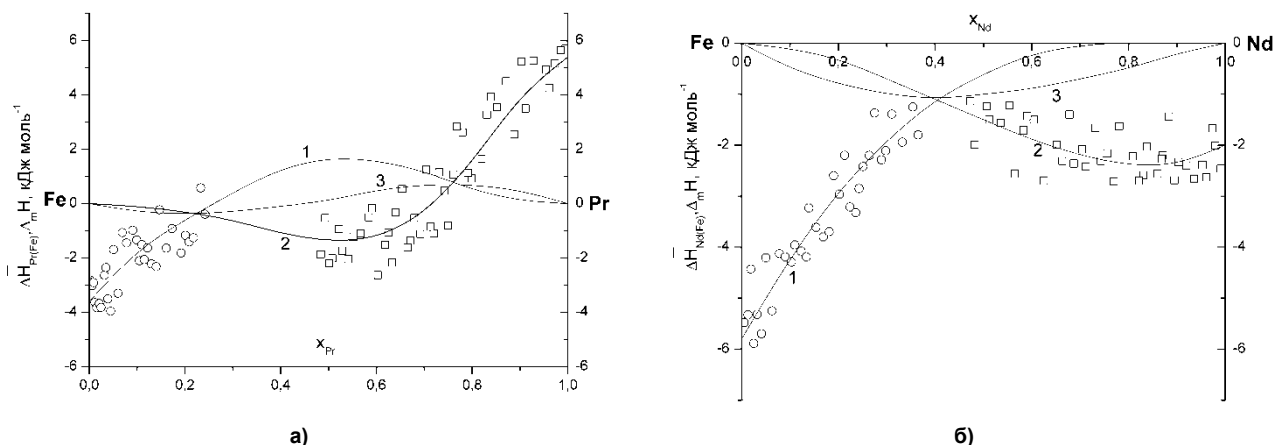


Рис. 1. Ентальпії змішування розплавів систем Fe-Pr (а) та Fe-Nd (б) при 1829 К:

суцільні криві – розраховані самоузгоджені значення (1 – $\Delta \bar{H}_{Pr}$ ($\Delta \bar{H}_{Nd}$); 2 – $\Delta \bar{H}_{Fe}$; 3 – $\Delta_m H$);

кружечки та квадрати – експериментальні дані

Таблиця 1

Ентальпії змішування рідких сплавів Fe-Pr – експериментальні, визначені при 1829 К ($\Delta_m H$), та розраховані за моделлю "оточенного атома" ($\Delta_m H_{розр.}$), кДж·моль⁻¹

x_{Pr}	$\Delta \bar{H}_{Pr}$	$\Delta \bar{H}_{Fe}$	$\Delta_m H$	$\Delta_m H_{розр.}$
0,0	$-3,6 \pm 0,8$	0	0	0
0,1	$-1,7 \pm 0,4$	$-0,1 \pm 0,01$	$-0,3 \pm 0,1$	-0,2
0,2	$-0,6 \pm 0,4$	$-0,3 \pm 0,02$	$-0,4 \pm 0,1$	-0,3
0,3	$0,4 \pm 0,4$	$-0,6 \pm 0,1$	$-0,3 \pm 0,2$	-0,2
0,4	$1,3 \pm 0,4$	$-1,1 \pm 0,2$	$-0,1 \pm 0,3$	0,0
0,5	$1,7 \pm 0,3$	$-1,4 \pm 0,3$	$0,1 \pm 0,3$	0,2
0,6	$1,6 \pm 0,2$	$-1,3 \pm 0,4$	$0,5 \pm 0,3$	0,4
0,7	$1,2 \pm 0,1$	$-0,4 \pm 0,6$	$0,7 \pm 0,3$	0,5
0,8	$0,5 \pm 0,1$	$1,5 \pm 0,9$	$0,7 \pm 0,2$	0,6
0,9	$0,1 \pm 0,01$	$4,0 \pm 1,2$	$0,5 \pm 0,1$	0,4
1,0	0	$5,4 \pm 1,8$	0	0

Таблиця 2

Ентальпії змішування рідких сплавів Fe-Nd – експериментальні, визначені при 1829 К ($\Delta_m H$), та розраховані за моделлю "оточеного атому" ($\Delta_m H_{розр.}$), кДж-моль⁻¹

x_{Nd}	$\Delta \bar{H}_{Nd}$	$\Delta \bar{H}_{Fe}$	$\Delta_m H$	$\Delta_m H_{розр.}$
0,0	$-5,8 \pm 1,6$	0	0	0,0
0,1	$-4,2 \pm 1,4$	-0,1	$-0,5 \pm 0,2$	-0,5
0,2	$-2,9 \pm 0,9$	$-0,3 \pm 0,1$	$-0,8 \pm 0,2$	-0,8
0,3	$-1,9 \pm 0,7$	$-0,7 \pm 0,1$	$-1,0 \pm 0,3$	-0,9
0,4	$-1,1 \pm 0,5$	$-1,1 \pm 0,2$	$-1,1 \pm 0,4$	-1,0
0,5	$-0,6 \pm 0,4$	$-1,5 \pm 0,4$	$-1,0 \pm 0,4$	-1,0
0,6	$-0,2 \pm 0,2$	$-1,9 \pm 0,5$	$-0,9 \pm 0,3$	-0,9
0,7	$-0,04 \pm 0,12$	$-2,2 \pm 0,7$	$-0,7 \pm 0,3$	-0,7
0,8	$0,02 \pm 0,02$	$-2,4 \pm 0,9$	$-0,5 \pm 0,2$	-0,5
0,9	$0,02 \pm 0,01$	$-2,4 \pm 1,3$	$-0,2 \pm 0,1$	-0,3
1,0	0	$-2,0 \pm 1,4$	0	0,0

Інтегральна ентальпія розплавів системи Fe-Pr демонструє від'ємні значення при приблизно 22 ат. % Pr ($\Delta_m H_{min} = -0,35 \pm 0,10$ кДж-моль⁻¹), в той же час має максимум біля 76 ат. % Pr ($\Delta_m H_{max} = 0,75 \pm 0,24$ кДж-моль⁻¹). Ентальпія змішування рідких сплавів системи Fe-Nd характеризується незначними від'ємними значеннями ($\Delta_m H_{min} = -1,08 \pm 0,35$ кДж-моль⁻¹) в області 40 ат. % Nd. Наведене в [12] значення парціальної ентальпії змішування неодиму при нескінченному розведенні при 1850 К (-15 ± 4 кДж-моль⁻¹) суттєво більш екзотермічне, ніж визначене нами ($-5,8 \pm 1,6$ кДж-моль⁻¹). Прокоментувати цей факт нам досить важко із-за відсутності більш докладної інформації про результати дослідження розплавів цієї системи в роботі [12].

Визначення термодинамічних властивостей елементів, сполук, фаз, розчинів при високих температурах є складним експериментальним завданням, що потребує великих матеріальних, енергетичних і трудових затрат. У зв'язку з цим розробка методів моделювання і прогнозування фізико-хімічних властивостей різних об'єктів має суттєво зменшити витрати для встановлення цієї важливої інформації. Багато сплавів систем, що використовують на практиці, є тугоплавкими, тому обчислення основних фізико-хімічних властивостей такого типу систем є важливим завданням. Наш досвід показав, що для моделювання властивостей у недосліджених концентраційних областях має сенс застосовувати ті моделі, які базуються на обмеженій кількості експериментальних даних з метою інтерполяції властивостей на всю область концентрацій (наприклад, метод "оточеного атому"). З використанням цієї моделі на кафедрі фізичної хімії Київського університету імені Тараса Шевченка було розроблено методику розрахунку ентальпій змішування бінарних рідких металічних сплавів в усій області концентрацій за експериментальними даними в обмежених областях складів [20, 21]. Зокрема, було створено програми, які на основі застосування ітераційного методу дозволяють розраховувати ентальпії змішування в усій області концентрацій за двома експериментальними значеннями цієї величини або парціальними ентальпіями змішування двох компонентів при нескінченному розведенні.

Так, на основі саме цього методу ми розраховували інтегральні ентальпії змішування розплавів систем Fe-Pr(Nd) в усій області концентрацій ($\Delta_m H_{розр.}$) та порівняли отримані результати з експериментальними ($\Delta_m H$) (табл. 1, 2). Як видно з табл. 1, для розплавів системи Fe-Pr відносна різниця між результатами розрахунку за зазначеною моделлю та експериментом складає в середньому 40% відн., що зовсім непогано для такої досить складної форми концентраційної залежності ентальпії змішування (незначні знакозмінні величини функції). Дані ж табл. 2 свідчать про практично повне узго-

дження між величинами розрахованих та отриманих експериментально ентальпій змішування рідких сплавів системи Fe-Nd (відносна похибка складає близько 7%, тобто не перевищує межі похибки калориметричного експерименту, яка зазвичай дорівнює 10%).

Висновки. Ентальпії змішування рідких сплавів подвійних систем Fe-Pr, Fe-Nd визначено у всьому концентраційному інтервалі методом ізоперіболічної високо-температурної калориметрії при 1550–1829 К. Ентальпія змішування подвійних розплавів Fe-Pr характеризується незначними знакозмінними величинами: при приблизно 22 ат. % Pr ($\Delta_m H_{min} = -0,35 \pm 0,10$ кДж-моль⁻¹), в той же час має максимум біля 76 ат. % Pr ($\Delta_m H_{max} = 0,75 \pm 0,24$ кДж-моль⁻¹). Ентальпія змішування рідких сплавів систем Fe-Nd характеризується незначними від'ємними значеннями ($\Delta_m H_{min} = -1,08 \pm 0,35$ кДж-моль⁻¹ в області 40 ат. % Nd). Показано, що застосування моделі "оточеного атому" для металічних систем аналогічного типу є успішним, що дає можливість досить широкого використання цієї моделі для прогнозування термохімічних властивостей складних в експериментальному відношенні об'єктів.

Список використаних джерел

1. Buschow K.H.J. On the crystallisation behaviour of amorphous alloys of rare-earths and 3d transition metals / K.H.J. Buschow and A.G. Dirks // J. Phys. D: Appl. Phys. – 1980. – 13. – P. 251–256.
2. Zhang W. The Fe-Pr (Iron-Praseodymium) System / W. Zhang, C. Li, and X. Su // J. Phase Equilib. – 1999. – 20, No. 2. – P. 158–162.
3. Nikitin S.A. Magnetocaloric effect in compounds of rare-earth metals with iron / S.A. Nikitin, E.V. Talalaeva, L.A. Chernikova et al. // Zh. Eksp. Teor. Fiz. – 1973. – № 65. – P. 2058–2062.
4. New material for permanent magnets on a base of Nd and Fe / M. Sagawa, S. Fujimura, N. Togawa et al. // J. Appl. Phys. – 1984. – 55. – P. 2083.
5. Pr-Fe and Nd-Fe-based materials – a new class of high-performance permanent-magnets / J.J. Croat, J.F. Herbst, R.W. Lee et al. // J. Appl. Phys. – 1984. – 55. – P. 2078–2082.
6. Lian F.Z. Investigation of Pr-Fe-B magnets with high performance / F.Z. Lian, F. Pourarian, S. Shimizu et al. // J. App. Phys. – 1994. – 75. – P. 6289.
7. Massalski T.B. (Ed.): Binary Alloy Phase Diagrams / Massalski T.B. – 1st ed., ASM International, Metals Park, OH, 1986.
8. Marazza R. Critical assessment of iron binary systems with light rare earths La, Ce, Pr, and Nd / R. Marazza, P. Riani, G. Cacciamani // Inorg. Chim. Acta. – 2008. – 361. – P. 3800–3806.
9. Van Ende M.-A. Critical thermodynamic evaluation and optimization of the Fe-B, Fe-Nd, B-Nd and Nd-Fe-B systems / Marie-Aline Van Ende, In-Ho Jung // J. Alloys. Compd. – 2013. – 548. – P. 133–154.
10. Bär S. Thermodynamic properties of Cobalt-Praseodymium alloys / S. Bär, H.-J. Schaller // Thermochim. Acta. – 1998. – 314, N. 1–2. – P. 131–136.
11. Nagato T. Thermodynamic measurement of Nd-Fe system by double Knudsen cell mass spectrometry / T. Nagato, S. Shirai, M. Maeda // Thermochim. Acta. – 2011. – 516, N. 1–2. – P. 8–12.
12. Nikolaenko I. Some regularities in the thermochemistry of alloying rare earths with late 3d-transition metals / I. Nikolaenko // J. Alloys Compd. – 1995. – 225. – P. 474–479.
13. Colinet C. The thermodynamic properties of rare earth metallic systems / C. Colinet // J. Alloys Compd. – 1995. – 225, N 1–2. – P. 409–422.
14. Thermochemistry of binary liquid alloys of copper with barium and lanthanide metals (Eu, Dy and Yb) / N.I. Usenko, M.I. Ivanov, V.M. Petiuh et al. // J. Alloys Compd. – 1993. – 190. – P. 149–155.
15. Usenko N.I. Mixing enthalpies of liquid Co-Ce and Co-Sm alloys / N.I. Usenko, M.I. Ivanov, V.V. Berezutski // J. Alloys Compd. – 2002. – 346. – P. L7–L10.

16. Alcock C.B. Vapour Pressure Equations for the Metallic Elements: 298–2500K / C.B. Alcock, V.P. Itkin, M.K. Horrigan // Can. Metall. Q. – 1984. – 23. – P. 309–315.
17. Ivanov M.I. Mixing enthalpies in liquid alloys of manganese with the lanthanides / M.I. Ivanov, V.V. Berezutski, N.I. Usenko // Int. J. Mater. Res. (formerly Z. Metallkd.). – 2011. – 102. – P. 277–281.
18. Dinsdale A.T. SGTE Data for pure elements / A.T. Dinsdale // Calphad. – 1991. – 15. – P. 317–425.

19. Bale C.W. Mathematical representation of thermodynamic properties in binary systems and solution of Gibbs Duhem equation / C.W. Bale, A.D. Pelton // Metall. Trans. – 1974. – 5. – P. 2323–2337.
20. Белобородова Е.А. Взаимодействие компонентов бинарных жидких сплавов германия с р-, d- и f-металлами периодической системы: Дис....докт. хим. наук: 02.00.04. – К., 1987. – 448 с.
21. Баталин Г. И. О применимости теории "окруженного атома" к описанию термодинамических свойств жидких алюминиевых сплавов / Баталин Г. И., Белобородова Е. А // ЖФХ. – 1971. – 45, № 8. – С. 1954.

Надійшла до редколегії 17.01.14

Н. Усенко, канд. хим. наук, Н. Котова, канд. хим. наук
КНУ імені Тараса Шевченка, Київ
М. Іванов, канд. хим. наук
Інститут проблем матеріалознавства ім. І. Н. Францевича НАНУ, Київ
Н. Головатая, канд. хим. наук
КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

ТЕРМОХИМИЯ СПЛАВООБРАЗОВАНИЯ ЖЕЛЕЗА С ПРАЗЕОДИМОМ И НЕОДИМОМ

Методом высокотемпературной калориметрии в изопериболическом режиме определены термохимические свойства жидких сплавов двойных систем Fe-(Pr, Nd). Исследование парциальных энтальпий смешения для лантаноидов выполнено при 1829 K и при 1550 K – для железа. Показано, что изученные жидкие сплавы этих систем образуются с незначительным выделением тепла и характеризуются очень малыми экзотермическими теплотами смешения. Энтальпии смешения в системе Fe-Pr имеют также знакопеременный характер. Эти факты свидетельствуют о слабом химическом взаимодействии между компонентами в расплавах железа с легкими лантаноидами. Энтальпии, смоделированные по модели "окруженного атома", удовлетворительно согласуются с полученными экспериментально.

Ключевые слова: железо, празеодим, неодим, высокотемпературная калориметрия, энтальпии смешения, модель "окруженного атома".

N. Usenko, PhD, N. Kotova, PhD
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv,
M. Ivanov, PhD
I.M. Frantsevich Institute for Problems of Materials Science NAS of Ukraine, Kyiv,
N. Golovata, PhD
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

THERMOCHEMISTRY OF FORMATION OF Fe-Pr AND Fe-Nd ALLOYS

The thermochemical properties of binary liquid Fe-Pr and Fe-Nd alloys were determined by high-temperature isoperibolic calorimetry. The determination of partial mixing enthalpies was carried out at 1829 K for lanthanides and at 1550 K for iron in purified helium medium. It is shown that the process of alloying formation is accompanied by slight heat effects. Enthalpies of mixing in the Fe-Pr system are partially endothermic. Partial enthalpy of mixing of Pr for infinite dilution is found to be slight exothermic value of $-3.6 \pm 0.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, whereas the first partial enthalpy of Fe is endothermic with the value of $5.4 \pm 1.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Enthalpies of mixing in the Fe-Nd system are completely exothermic through the whole concentration region with minimum integral enthalpy of mixing of $-1.1 \pm 0.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ at $x_{\text{Nd}} = 0.4$. These facts indicate a weak chemical interaction between the components of investigated alloys of iron with light lanthanides due to the great size difference of the components. It is shown the complete applicability of "surrounded atom" model to description of concentration dependences of enthalpies of mixing for such systems. It is important among the possibility of further modelling predictions of thermodynamic values in still uninvestigated binary and multicomponent alloys.

Keywords: Iron; Neodymium, Praseodymium, High temperature calorimetry, Enthalpy of mixing, Model of "surrounded atom".

UDC 547.814.5 + 54.04

A. Varenikov, mgr
V.N. Karazin National University, Kharkiv,
I. Serdiuk, PhD student,
V.N. Karazin National University, Kharkiv,
University of Gdańsk, Gdańsk,
A. Roshal, Dr. hab.
V.N. Karazin National University, Kharkiv

SPECTRAL AND BASIC PROPERTIES OF FLAVONES IN THE GROUND AND EXCITED STATES

Dependence between structures of R-oxyflavones and their spectral and basic properties has been investigated. It was found that pK_a of flavones, depending on positions of hydroxy and methoxy groups, increase by 6-8 orders of magnitude upon excitation and reaches 3.7-6.6 units. Due to high pK_a^* value carbonyl group can serve as a proton acceptor in the excited-state intramolecular proton transfer as well as in the formation of phototautomers of 7- and 4'-hydroxyflavones in protic solvents.

Key words: flavones, electronic spectroscopy, acid-base properties, protolytic equilibria

Introduction. Hydroxyflavones have been the convenient models for exploration of the intramolecular proton transfer in the excited state (ESIPT) for approximately 40 years [1]. Numerous investigations showed that the efficient proton transfer depends on three conditions, among which the most important one is high acidity of proton-donating hydroxyl group in the excited state. Lowering of 3-hydroxy group acidity upon excitation results in decrease of ESIPT rate, which, in the case of 4'-dimethylaminoflavonol in some solvents, makes possible a reverse proton transfer and the acid/base equilibrium appearance [2].

The next important factor is the presence of hydrogen bond of any strength between a donor and an acceptor of

proton. If such hydrogen bond is absent or broken, the ESIPT process is not possible. When proton-donating hydroxy group forms stronger hydrogen bond with solvent molecules, the photo dissociation process takes place, which corresponds to intermolecular proton transfer on a solvent [3, 4].

The third condition necessary for ESIPT is high basicity of proton-accepting carbonyl group in the excited state. The pK_a^* value of the carbonyl group must be higher or, at least, comparable with pK_a^* of hydroxy group. The basic properties of flavone carbonyl group in the ground and excited states were not thoroughly explored. Apparently this is so because the formation of 3-hydroxyflavone phototautomer manifests itself a high basicity of the carbonyl group in the excited

state. Some pK_a^* obtained earlier [5, 6] were not analyzed in context of the ESIPT dynamics.

The synthesis of new flavone derivatives with several carbonyl groups, for example diflavonols, which bring up the problem of a double ESIPT probability [7], or hetaryl chromones, where alternative ESIPT to the basic nitrogen atom of side heterocycle takes place [8], necessitates thorough investigations of the basicity of flavone carbonyl groups.

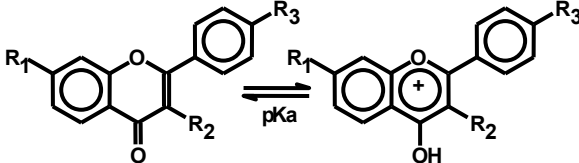
The present work is devoted to the investigations of the carbonyl group basicity for the simplest flavones, which could be able to form phototautomers. It contains the analysis of relationship between pK_a and pK_a^* and the

nature of substituents, the geometry and electronic structure of flavones in the ground and excited states. Structures of the investigated flavones are listed in table 1.

Results and discussion. Carbonyl group of flavones demonstrates weak basic properties in the ground state, its protonation takes place at $H_0 < 0$. Figure 1 shows spectral effects accompanying the protonation of flavone carbonyl group. The formation of flavylum cation results in a bathochromic shift of long-wavelength absorption band and in the most of cases to a rise of fluorescence. Spectral parameters of the neutral and cationic forms of the investigated flavones are presented in table 2.

Table 1

Structures of the investigated flavones



	R ₁	R ₂	R ₃		R ₁	R ₂	R ₃
<i>Ia</i>	OH	H	H		<i>Ila</i>	H	OH
<i>Ib</i>	OMe	H	H		<i>Ilb</i>	H	OMe
<i>Ic</i>	OH	OH	H		<i>Ilc</i>	H	OH
<i>Id</i>	OH	OMe	H		<i>Ild</i>	H	OMe
<i>Ie</i>	OMe	OH	H		<i>Ile</i>	H	OMe
<i>If</i>	OMe	OMe	H		<i>Ilf</i>	H	OMe

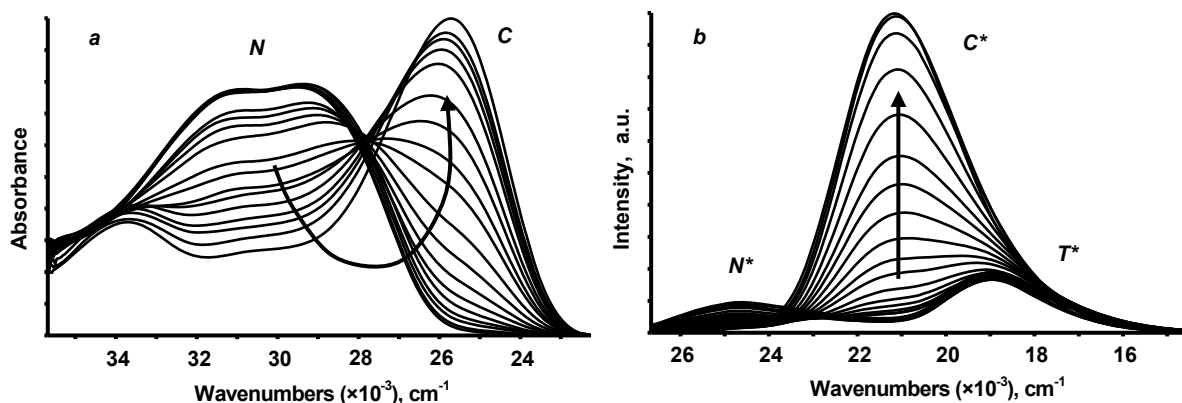


Fig. 1. Changes in absorption (a) and fluorescence (b) spectra of *Ic* upon a cation formation. N and C are a neutral form and a cation in the ground state, N* and T* are tautomers of a neutral form and C* is cation in the S₁ state

Table 2

Spectral parameters of flavone derivatives*

	Neutral form				Cation			
	$\nu_{abs} (\lambda_{abs})$	$\nu_{fl} (\lambda_{fl})$	$\Delta\nu_{St}$	ν_{0-0}	$\nu_{abs} (\lambda_{abs})$	$\nu_{fl} (\lambda_{fl})$	$\Delta\nu_{St}$	ν_{0-0}
<i>fl</i>	32895 (304)	—	—	—	28735 (348)	24720 (405)	4015	26730
<i>Ia</i>	31700 (316)	24300 (412)	7400	28000	27020 (370)	21760 (460)	5260	24390
<i>Ib</i>	32750 (307)	24660 (406)	8090	28705	27400 (365)	22380 (447)	5020	24890
<i>Ic</i>	29500 (339)	24700 (405)	4800	27100	25770 (388)	21160 (472)	4610	23465
<i>Id</i>	31550 (317)	24000 (416)	7550	27775	26110 (383)	21340 (468)	4770	23725
<i>Ie</i>	29580 (338)	24620 (406)	4960	27100	25840 (387)	21460 (466)	4380	23650
<i>If</i>	31550 (317)	23520 (425)	8030	27535	26320 (380)	21340 (469)	4980	23830
<i>Ila</i>	30860 (324)	23820 (420)	7040	27340	26460 (378)	21500 (465)	4960	23980
<i>Ilb</i>	30670 (326)	24160 (414)	6510	27415	25970 (385)	21420 (467)	4550	23695
<i>Ilc</i>	28090 (356)	22075 (453)	6050	25080	24815 (403)	20410 (490)	4405	22610
<i>Ild</i>	29760 (336)	23000 (435)	6760	26380	25450 (393)	21060 (474)	4390	23255
<i>Ile</i>	28250 (354)	23200 (431)	5050	25725	24940 (401)	20740 (482)	4200	22840
<i>Ilf</i>	29940 (334)	23120 (433)	6820	26530	25315 (395)	20660 (484)	4655	22990

* ν_{abs} , ν_{fl} , λ_{abs} , λ_{fl} – positions of long-wavelength absorption and emission bands maxima (ν – in cm^{-1} and λ – in nm), ν_{0-0} – values of 0-0 transitions (cm^{-1}), $\Delta\nu_{St}$ – Stokes shifts of fluorescence (cm^{-1}). *fl* – spectral parameters of unsubstituted flavone and its conjugated acid – 4-hydroxyflavylium ion [5].

The data listed in the Table 2 show that introduction of the hydroxy and methoxy groups in position 4' of the flavone moiety results in higher bathochromic shifts of long-

wavelength absorption bands (2035 cm^{-1} and 2225 cm^{-1}) than when these groups are in position 7 (1195 cm^{-1} and 845 cm^{-1} , correspondingly).

Introduction of the hydroxy group into position 3 results in the additional bathochromic shift in the range of 2200–2500 cm^{-1} . On the contrary, presence of the 3-methoxy group does not show any noticeable spectral effect in the case of 7-substituted flavones, and leads to some bathochromic shift (800–1100 cm^{-1}) in the case of the 4'-substituted derivatives.

Such spectral effects permit to conclude, that substituents in the side phenyl ring influence the electronic structure of flavone to a greater extent than substituents in the chromone fragment. Methylation minimizes influence of the 3-hydroxy group on spectral properties of the flavones, because of the rotation of the obtained methoxy group out of the chromone plane.

Spectral effects caused by introduction of the 4'- and 7-R-oxygroups to 4-hydroxyflavylium cations are similar to those of the neutral flavones. However, the bathochromic shifts in absorption spectra of the cations are somewhat higher than in the case of the neutral forms. For 7-OH, 7-OCH₃, 4'-OH and 4'-OCH₃ the shifts are 1715, 1565, 2275 and 2765 cm^{-1} correspondingly. Influence of the 3-hydroxy and 3-methoxy groups on spectral properties of the flavylium cations is sufficiently weaker in comparison with the neutral flavones.

The majority of the investigated flavones have a weak fluorescence band in the range 22600–24700 cm^{-1} , which does not depend on the nature and positions of substituents. 3-hydroxyflavones demonstrate two-band fluorescence spectra, where long-wavelength intense band is due to

phototautomer T* emission [1] (depicted on Figure 1). All the 4-hydroxyflavylium cations demonstrate intense one-band fluorescence in a narrow diapason of ~ 20750–21750 cm^{-1} . Positions of the band maxima are not considerably influenced by nature and positions of substituents.

The neutral forms of the majority of the investigated flavones demonstrate abnormally high Stokes shifts of fluorescence – 6760–8030 cm^{-1} , which evidences a substantial structure and solvent relaxation of these compounds in the excited states. Since flavones and especially hydroxyflavones have strong intermolecular hydrogen bonds with solvent molecules in the ground state, high Stokes shift values can be due to drastic reorganization of H-bonds upon excitation. Thus, in the case of the 3-hydroxyflavones having intramolecular hydrogen bond, H-bonding of the carbonyl fragment with solvent molecules is weakened, and Stokes shifts are significantly lower – 4800–5050 cm^{-1} . Furthermore, the high Stokes shifts can also be explained by changing of an angle between the side phenyl ring and the chromone fragment, i.e. by flattening or twisting flavone molecules in the excited state.

A typical titration curve of the flavones in H₀ region at 400 nm is depicted on Figure 2. The curve has only one inflection point, which implies one-step protonation of the investigated compounds. Dissociation constants are presented in Table 2. The obtained values are similar to pK_a determined earlier for some hydroxyflavones [5,6]. Methylation of the hydroxy groups does not substantially change pK_a values.

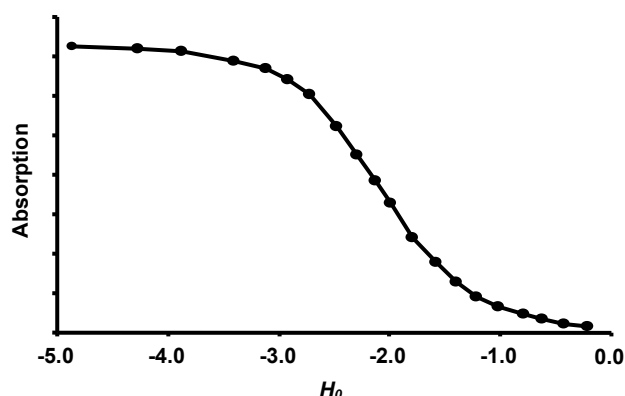


Fig. 2. Titration curve for *Ic* in H₀ range

Introduction of the 3-hydroxy group into hydroxyflavones decreases their basicity: pK_a of the carbonyl group diminishes on 1 order of magnitude, approximately. Methylation of the 3-hydroxy group has a negligible effect (pK_a decreases by only 0.1–0.2 units) in spite of intramolecular H-bond breakage and rotation of the obtained methoxy group.

Table 3 contains pK_a^{*} values for the excited flavones, obtained by Forster method basing on pK_a values in ground state and parameters of 0-0 transitions for the neutral forms and cations. Analysis of the pK_a^{*} values

showed that, after excitation, dissociation constants of the 7-substituted flavones increase on the average by 7.6 orders of magnitude ($\Delta\text{pK}_a = 6.8\text{--}8.5$), whereas in the case of the 4'-substituted derivatives pK_a increases by 6.7 orders of magnitude approximately ($\Delta\text{pK}_a = 6.1\text{--}7.8$). The pK_a^{*} values of the investigated flavones are in the range of 3.7–6.9 units, hence the flavones in the excited state have the basicities comparable with those of aniline and quinoline derivatives. The lowest basicity is typical for the 3-hydroxyflavones. Introduction of the 3-hydroxy group decreases pK_a^{*} value by one order of magnitude.

Table 3

Dissociation (deprotonation) constants of flavones in water-methanol (2:8 v/v) mixtures at 298 K

	pK _a	pK _a [*]		pK _a	pK _a [*]
<i>fl</i>	-1.33 [5]				
<i>Ia</i>	-1.01 ± 0.04 -0.79 [5]	6.6	<i>IIa</i>	-0.93 ± 0.03 -0.87 [5]	5.7
<i>Ib</i>	-0.72 ± 0.04	6.7	<i>IIb</i>	-0.93 ± 0.04	6.9
<i>Ic</i>	-2.09 ± 0.05 -2.14 [6]	5.5	<i>IIc</i>	-2.21 ± 0.04 -2.15 [6]	4.1
<i>Id</i>	-2.01 ± 0.04	6.5	<i>IId</i>	-2.06 ± 0.04	4.5
<i>Ie</i>	-2.18 ± 0.03	4.6	<i>IIe</i>	-2.37 ± 0.04	3.7
<i>If</i>	-1.91 ± 0.04	5.9	<i>IIf</i>	-2.10 ± 0.03	5.3

Conclusions. The obtained values of pK_a^* show the dramatical basicity growth in the excited state for all the investigated flavones. Taking to account that pK_a^* of the flavone hydroxy groups in the excited state may reach 0-1 [9], the explored phenomenon lies in an excellent agreement with the theory of ESIPT. Moreover, such high basicity of flavones in the excited state makes it possible to suggest a possibility of the solvent-assisted proton transfer in 7- and 4'-hydroxyflavones.

An intense emission of some flavylum cations permits also to use flavones as fluorescent indicators of medium acidity in the range from 3 to 6 pH units.

Experimental part. All the investigated flavones were obtained according known methods [10]. Structures of the flavones were confirmed by 1H and ^{13}C NMR (Mercury VX, 400MHz) and by MALDI TOF mass spectrometry (Biflex III, Bruker Daltonics). Purity of the flavones was tested by liquid chromatography (Waters 600E Multisolvant Delivery System with W2487 Dual λ Absorbance Detector and Gemini 5 μm C6 phenyl 110 column) in acetonitrile-water 60/40 v/v mixture.

Dissociation constants were determined by spectrophotometric titration of the flavones by water solutions of sulfuric acid in the acidity range from $H_0 = -4.5$ to $pH = 1.0$. Absorption and fluorescence spectra were registered on a Hitachi U3210 spectrophotometer and on a Varian Cary Eclipse spectrofluorimeter.

References

1. Sengupta P.K. Excited state proton-transfer spectroscopy of 3-hydroxyflavone and quercetin / P.K. Sengupta, M. Kasha // Chem. Phys. Lett. – 1979. – V. 68. – P. 382–385.
2. Roshal A.D. Tuning the mechanism of proton-transfer in a hydroxyflavone derivative / A.D. Roshal, J.A. Organero, A. Douhal // Chem. Phys. Lett. – 2003. – V. 379. – P. 53–59.
3. McMorrow D. Intramolecular Excited-State Proton Transfer in 3-hydroxyflavone. Hydrogen-bonding solvent perturbations / D. McMorrow, M. Kasha // J. Phys. Chem. – 1984. – V. 88, № 11. – P. 2235–2243.
4. Parthenopoulos D.A. Ground state anion formation and picosecond excitation dynamics of 3-hydroxyflavone in formamide / D.A. Parthenopoulos, M. Kasha // Chem. Phys. Lett. – 1990. – V. 173, № 4. – P. 303–309.
5. Pogodaeva N.N. Ultraviolet absorption of flavonoids IV. Protonation constants of some monohydroxy flavones / N.N. Pogodaeva, N.A. Tyukavkina // Khim. Prirod. Soed. – 1972. – № 1. – P. 22–24.
6. Pogodaeva N.N. Ultraviolet absorption of flavonoids VI. Protonation constants of some dihydroxyflavones / N.N. Pogodaeva, N.A. Tyukavkina // Khim. Prirod. Soed. – 1975. – № 5. – P. 587–590.
7. Roshal A.D. Spectral and acid-base features of 3,7-dihydroxy-2,8-diphenyl-4h,6h-pyrano[3,2-g]chromene-4,6-dione (diflavonol) – a potential probe for monitoring the properties of liquid phases / A.D. Roshal, V. I. Moroz, V. G. Pivovarenko, et al. // J. Org. Chem. – 2003. – V. 68, № 15. – P. 5860–5869.
8. Svechkarev D.A. Nature of dual fluorescence in 2-(quinolin-2-yl)-3-hydroxychromone: Tuning between concurrent H-bond directions and ESIPT pathways / D.A. Svechkarev, A.O. Doroshenko, V.N. Baumer, et al. // J. Lumin. – 2011. – V. 131, № 2. – P. 253–261.
9. Roshal A.D. Flavonols as metal-ion chelators: Complex formation with Mg^{2+} and Ba^{2+} cations in the excited state / A.D. Roshal, A.V. Grigorovich, A.O. Doroshenko, et al. // J. Photochem. Photobiol. A. – 1999. – V. 127, № 1-3. – P. 89–100.
10. Shan M. De novo asymmetric syntheses of SL0101 and its analogues via a palladium-catalyzed glycosylation / M. Shan, G.A. O'Doherty // Org. Lett. – 2006. – V. 8, № 22. – P. 5149–5152.

Надійшла до редколегії 21.03.14

А. Вареников, магістр
ХНУ імені В. Н. Каразіна, Харків,
І. Сердюк, асп.
ХНУ імені В. Н. Каразіна, Харків,
Гданський університет, Гданськ,
О. Рошаль, канд. хім. наук
ХНУ імені В. Н. Каразіна, Харків

СПЕКТРАЛЬНІ ТА ОСНОВНІ ВЛАСТИВОСТІ ФЛАВОНІВ В ОСНОВНОМУ І ЗБУДЖЕНОМУ СТАНАХ

У статті досліджено залежності між структурою R-оксифлавонів, їх спектральними та основними властивостями. Було виявлено, що pK_a флавонів, в залежності від положення гідрокси та метокси груп, збільшуються на 6–8 порядків у збудженому стані і сягають значень 3.7–6.6. Завдяки високим значенням pK_a^* карбонільна група може бути акцептором протону як у реакціях внутрішньомолекулярного переносу протону у збудженому стані, так і у формуванні фототаутомерів 7- і 4'-гідроксифлавонів у протонних розчинниках.

Ключові слова: флавоны, електронна спектроскопія, кислотно-основні властивості, протолітичні рівноваги.

А. Вареников, магістр,
ХНУ імені В.Н. Каразіна, Харків,
І. Сердюк, асп.
ХНУ імені В.Н. Каразіна, Харків,
Гданський університет, Гданськ,
А. Рошаль, канд. хім. наук.
ХНУ імені В.Н. Каразіна, Харків

СПЕКТРАЛЬНЫЕ И ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ФЛАВОНОВ В ОСНОВНОМ И ВОЗБУЖДЕННОМ СОСТОЯНИИ

В статье изучены зависимости между структурой R-оксифлавонов, их спектральными и основными свойствами. Было обнаружено, что в зависимости от положения гидроксильных и метоксильных групп, pK_a флавонов увеличиваются при возбуждении на 6–8 порядков и достигают значений 3.7–6.6. Благодаря высоким значениям pK_a^* карбонильная группа может быть акцептором протона как в реакции внутримолекулярного переноса протона в возбужденном состоянии, так и при образовании фототаутомеров 7- и 4'-гидроксифлавонов в протонных растворителях.

Ключевые слова: флавоны, электронная спектроскопия, кислотно-основные свойства, протолитические равновесия

UDC 544.431.13 + 535.372 + 574.814.1

E. Sanin, PhD student
 V.N. Karazin Kharkiv National University, Kharkiv,
 SSI "Institute for Single Crystals" of National Academy of Sciences of Ukraine, Kharkiv,
 A. Novikov, PhD
 National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute"
 A. Roshal, Dr. Hab.
 V.N. Karazin Kharkiv National University, Kharkiv,
 SSI "Institute for Single Crystals" of National Academy of Sciences of Ukraine, Kharkiv

INVESTIGATIONS OF BIS-CHROMOPHORE SYSTEMS: RELATIONSHIP BETWEEN SPECTRAL BEHAVIOUR AND CHARGE TRANSFER IN 2-(3-COUMAROYL)-BENZOPYRYLIUM PERCHLORATES

The dependence of spectral properties and interfragmental charge transfer (ICT) on excitation, relaxation and excited state deactivation of 2-(3-coumaroyl)-benzopyrylium perchlorates has been analyzed. It was found that the positions of emission bands and rate constants of radiationless deactivation linearly correlate with ICT upon excited state deactivation, and Stokes' shifts of fluorescence demonstrate linear dependence on ICT upon structural relaxation in the excited state.

Key words: coumarin derivatives, benzopyrylium cation, electronic spectroscopy, charge transfer.

Introduction. Bis-chromophore systems are suitable models for photometric investigations of the interfragmental charge transfer and energy transfer, as well as they could be used for construction of new indicators, photochromes and biological probes [1]. The present work is devoted to investigations of 2-(3-coumaroyl)-benzopyrylium perchlorates (CBP) – bis-chromophore systems including coumarin (**C**) and benzopyrylium (**BP**) fragments (Scheme

1). The majority of dyes containing coumarin chromophore have high quantum yields of fluorescence, that's why they are frequently used as fluorescent markers and indicators [2; 3]. Coumarin derivatives often demonstrate solvatochromic effects [2; 4], that permits to use them as medium polarity sensors. Benzopyrylium derivatives are sensitive to medium nucleophilicity, demonstrate photochromism and have a pH-dependent fluorescence [5].

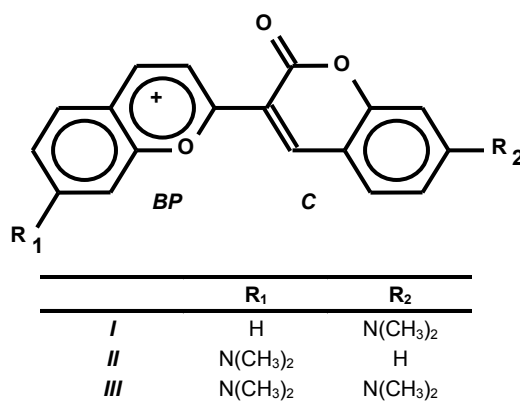


Fig. 1. Structures of the investigated CBP.

The dihedral angle between **C** and **BP** in the CBP cations is close to zero that ensures maximal coupling of the fragments. The linkage of **C** and **BP** leads to the transfer of negative charge from **C** to **BP** fragment that results in the growth of the positive charge on the coumarin moiety. The electronic structure of the fragments, thus, differs from that of the unconnected benzopyrylium and coumarin chromophores, which explains the unusual spectral behaviour of the CBP cations. The excitation of CBP changes electron-donating and electron-withdrawing properties of **C** and **BP** that leads to an additional interfragmental charge transfer (ICT).

The present work was aimed to investigate the electronic structure and spectral properties of CBP dimethylamino derivatives with different redistribution of the positive charge between fragments in the ground state and ICT upon excitation.

Results and discussion. Theoretical estimations of charge redistribution between **C** and **BP** in the ground state and upon excitation were carried out using DFT and TD DFT methods. The charge redistribution in the ground state was determined relatively to a model CBP system, where the dihedral angle between **C** and **BP** is 90°, and the charge on **BP** fragment is +1. The value $1 - q_{BP}$ corresponds to the quantity of negative charge going from **C** to **BP** fragment. The interfragmental charge transfer upon excitation was

calculated relatively to the charge on the **BP** fragment in the ground state. The obtained results are listed in Table 1.

In the case of non-substituted CBP investigated previously [6], **BP** has charge +0.706e corresponding to the transfer of 0.294e from **C** to **BP**, followed by the CBP ion flattening. The introduction of the electron-donating dimethylamino group in **C** increases the electron-donating ability of this fragment, whereas the dimethylamino group connected to **BP** decreases its electron-accepting ability.

In the result, **I** with the dimethylamino group introduced to **C** demonstrates a substantial growth of the interfragmental redistribution of the positive charge (the charge on BP is +0.589 e), and, when the dimethylamino group is connected to **BP**, the delocalization of the positive charge is minimal, and the charge on **BP** (+0.793e) is higher than in unsubstituted CBP. **III** with dimethylamino groups in both **C** and **BP** fragments shows similar charge redistribution to that for unsubstituted CBP, although the N(CH₃)₂ group in **C** demonstrates higher electron-donating ability.

In the Franck-Condon excited state ($S_0 \rightarrow S_1^{FC}$) the influence of dimethylamino groups increases. The data in Table 1 show that the intensity of ICT upon excitation linearly depends on the redistribution of positive charge in the ground state (Fig. 2): the higher the charge on the BP fragment, the lower the ICT. In the case of **II** with the maximal positive charge on **BP**, ICT C→BP upon excitation is blocked.

Table 1

Charges on the benzopyrylium fragment, inter-fragmental charge transfer (ICT) and dipole moments in the ground and excited states obtained by DFT/TD DFT methods*

	Charges on the benzopyrylium fragment, ($\bar{e}$)				ICT upon excitation, ($\bar{e}$)	ICT upon relaxation in the excited state, ($\bar{e}$)	ICT upon excited state deactivation, ($\bar{e}$)	$\Delta\mu_{S_0 \rightarrow S_1^{FC}}$, (D)
	S_0	S_1^{FC}	S_1	S_0^{NR}				
<i>I</i>	0.589	0.487	0.505	0.666	0.102	-0.018	-0.161	0.67
<i>II</i>	0.793	0.797	0.891	0.734	-0.004	-0.094	0.157	1.59
<i>III</i>	0.685	0.637	0.543	0.741	0.048	0.094	-0.198	1.90

*Positive charges are given for the ground state (S_0), Frank-Condon excited state (S_1^{FC}), relaxed excited state (S_1) and non-relaxed excited state (S_0^{NR}). ICT values correspond to the transfer of the negative charge from coumarin to benzopyrylium fragment.

$\Delta\mu_{S_0 \rightarrow S_1^{FC}}$ – dipole moment changes upon excitation ($S_0 \rightarrow S_1^{FC}$).

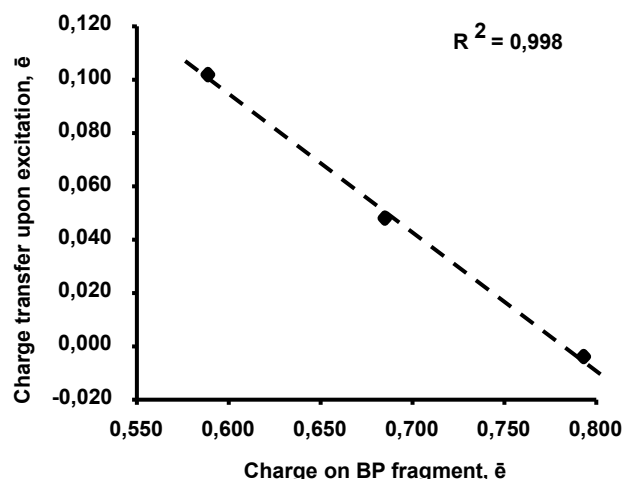


Fig. 2. Plot of the $S_0 \rightarrow S_1^{FC}$ charge transfer against the value of positive charge on BP

During the structural relaxation process in the excited state ($S_1^{FC} \rightarrow S_1$) directions and intensities of ICT are individual for each compound. No dependence of ICT on the charges on fragments in S_0 and S_1^{FC} was found.

ICT upon excited state deactivation ($S_1 \rightarrow S_0^{NR}$) is proportional ($R^2 = 0.981$) to the sum of charges transferred upon excitation ($S_0 \rightarrow S_1^{FC}$) and excited-state structural relaxation

process ($S_1^{FC} \rightarrow S_1$), but it occurs in the opposite direction. The dependence found can be described by the following equation: $\Delta q(S_1 \rightarrow S_0^{NR}) = -0.636 \times (\Delta q(S_0 \rightarrow S_1^{FC}) + \Delta q(S_1^{FC} \rightarrow S_1))$.

To estimate the relationship between ICT processes upon excitation, relaxation, deactivation of the excited state and spectral behaviour, we have measured spectral parameters of CBP in dichloromethane and acetonitrile (Table 2).

Table 2

Spectral characteristics of CBP in dichloromethane and acetonitrile

	Solvent	λ_{abs} , (nm)	ν_{abs} , (cm^{-1})	λ_{fl} , (nm)	ν_{fl} , (cm^{-1})	$\Delta\nu_{st}$, (cm^{-1})	ϕ	τ , (ns)	$k_f \times 10^{-7}$, (s^{-1})	$k_d \times 10^{-8}$, (s^{-1})
<i>I</i>	CH ₂ Cl ₂	627	15950	689	14515	1435	0.12	2.8	4.3	3.1
	CH ₃ CN	612	16340	695	14390	1950	0.02	2.2	0.9	4.5
<i>II</i>	CH ₂ Cl ₂	554	18050	668	14970	3080	0.01	1.1	0.9	9.0
	CH ₃ CN	548	18250	683	14640	3610	0.009	1.5	0.7	6.6
<i>III</i>	CH ₂ Cl ₂	670	14925	695	14390	535	0.57	3.6	16.0	2.6
	CH ₃ CN	653	15315	700	14285	1030	0.35	2.4	15.0	2.7

* λ_{abs} , λ_{fl} – wavelengths of absorption and emission band maxima, ν_{abs} , ν_{fl} – wave numbers of absorption and fluorescence band maxima, $\Delta\nu_{st}$ – Stokes' shifts of fluorescence, ϕ , τ – quantum yield and lifetime of fluorescence, k_f and k_d – emission and rate constants of the radiationless deactivation.

The data presented in Table 2 show that long-wavelength bands in absorption spectra undergo a hypsochromic shift on going from dichloromethane to acetonitrile. Taking into account the growth of CBP dipole moment upon excitation (Table 1) the observed spectral phenomenon cannot be explained by influence of the medium polarity. The most probable cause of hypsochromic shift seems to be the formation of nucleophile complexes between the BP fragment and acetonitrile molecules, which were found earlier in solutions of 2-phenylbenzopyrylium salts [5, 7]. The strength of a nucleophile complex increases with a growth of positive charge on BP fragment. Upon excitation, the charge on BP decreases, therefore the stability of the nucleophile complex of CBP (and stabilizing effect of nucleophile solvent) must be lower in the excited state than in the ground one. This results in the increase of

the long-wavelength transition energy in the absorption spectra. In the case of *II*, where, according to the calculations, the positive charge delocalization upon excitation does not take place, the minimal hypsochromic shift in absorption spectra has been found.

On going to acetonitrile, *I* and *III* show bathochromic shifts of emission bands and, simultaneously, a substantial decrease of quantum yields of fluorescence and lifetimes in the excited state. *II* demonstrates a greater bathochromic shift of emission band under the increasing of medium polarity, however it has low fluorescence intensity independent on solvent nature. Stokes' shifts of fluorescence of *II* are 2-3 times greater, than those of *I* and *III*, which indicates more significant structural relaxation of *II* in the excited state.

It is worth to note a linear plot ($R^2 = 0.982$ for dichloromethane and 0.965 for acetonitrile) of the rate constants of the

radiationless deactivation (k_d) and the positions of emission band maximums in CBP fluorescence spectra. Red shift of the bands results in the increase of k_d . This means that the main way of radiationless deactivation is radiationless internal conversion, due to low values of $S_1 \rightarrow S_0$ transition energy.

Comparison of the positions of absorption bands and calculated values of ICT upon the excitation does not show any correlation. A probable cause of that is the influence of the above mentioned specific interactions of CBP derivatives with solvent molecules, as well as the influence

of medium polarizability, which were not taken into account in the calculations.

Meanwhile, ICT upon the excited state deactivation shows good correlation with the positions of emission bands and, correspondingly, with the rate constants of radiationless deactivation (Fig. 3). The best correlation was observed for CBP solutions in dichloromethane ($R^2 = 0.988$), where the influence of environment is minimal. Hence, it is possible to conclude that fluorescent properties of CBP derivatives are directly connected with ICT.

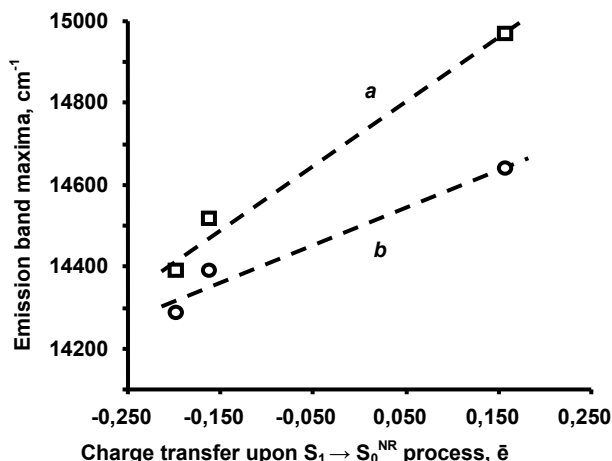


Fig. 3. Plot of emission band maxima against $S_1 \rightarrow S_0$ NR ICT (a – in dichloromethane, b – in acetonitrile).

Stokes' shifts of fluorescence reflect relaxation processes in molecules, and that is why the comparison of ΔV_{st} and ICT for the relaxation process $S_1^{FC} \rightarrow S_1$ seems to be true. The dependence between Δq ICT and ΔV_{st} is also linear with high correlation coefficients ($R^2 = 0.926$ for both solvents).

Conclusions. The comparison of the experimental and theoretical data shows that such spectral characteristics of CBP derivatives as positions of emission bands, Stokes' shifts of fluorescence, and rate constants of radiationless deactivation are concerned with the charge transfer between coumarine and benzopyrylium fragments. The obtained dependences allow to make directed synthesis of charged bis-chromophore systems with high sensitivity to medium properties and improved spectral characteristics.

Experimental part. Spectral parameters of the CBP perchlorates were measured in dichloromethane and acetonitrile solutions, CBP concentrations were in the range of $1.0\text{--}5.0 \times 10^{-5}$ M. Absorption spectra were measured on a Hitachi U3210 spectrophotometer, emission spectra and quantum yields of fluorescence were measured on a Varian Cary Eclipse spectrofluorimeter (fluorescence standard – Cy5 in water ($\phi = 0.25$)), lifetimes were measured on a ISS ChronosFD fluorimeter (fluorescence standard – Alexa 647 in water ($\tau = 1.1$ ns)).

Calculations of Mulliken charges on the CBP fragments were carried out using DFT and TD DFT levels of theory [8] with the B3LYP functional and cc-pVDZ basis set implemented in the Gaussian 09 program package [9].

References

1. Krasovitski B.M. Mono- and bis-fluorophores, / B.M. Krasovitski, L.M. Afanasiadi. – Kharkiv: Ed. of Institute for Monocrystals, 2002.
2. Shankarling G.S. Laser dyes / G.S. Shankarling, K.J. Jarag // Resonance. – 2010. – № 9. – P. 804–818.
3. Jones G. Solvent effects on emission yield and lifetime for coumarin laser-dyes-requirements for a rotatory decay mechanism / G. Jones, W. R. Jackson, C. Choi, W.R. Bergmark // J. Phys. Chem. – 1985. – 89. – P. 294–300.
4. Dondon R. UV/Vis absorption and fluorescence spectroscopic study of some new 4-hydroxy-7-methoxycoumarin derivatives. Part I: Effect of substitution by a benzo-1,4-dioxanyl or an ethyl furoate group in the 3-position / R. Dondon, V.P. Khilya, A.D. Roshal, S. Fery-Forgues // New J. Chem. – 1999. – 23. – P. 923–927.
5. Roshal A.D. Luminescent Properties of 2-Phenylbenzopyrylium Salts / A.D. Roshal, D.Y. Minayev, V.L. Koval, A.I. Novikov // Opt. Spectrosc. – 1998. – 85. – P. 705–710.
6. Sanin E.V. Investigations of solvatochromism of 2-(3-coumaroyl)-benzopyrylium dye and its di-substituted derivatives / E.V. Sanin, A.I. Novikov, A.D. Roshal // Funct. Mater. – 2013 – 20. – P. 366–372.
7. Roshal A.D. Spectral properties of phenylbenzopyrylium salts as a result of nucleophilic solvation / A.D. Roshal, D.Yu. Minayev, Yu.F. Pedash, A.I. Novikov // Pol. J. Chem. – 2002. – 76. – P. 1301–1321.
8. Labanowski J.K. In: Density Functional Methods in Chemistry / J.K. Labanowski. – New York: Springer-Verlag, 1991.
9. Frisch M.J. Gaussian 09 rev. / M.J. Frisch, G.W. Trucks, et al., C.02, Wallingford, CT, 2004.

Надійшла до редколегії 22.03.14

Е. Санін, асп.
ХНУ імені В. Н. Каразіна, Харків,
НТК "Інститут монокристалів" НАН України, Харків
О. Новіков, канд. хім. наук
Національний технічний університет "ХПІ", Харків,
О. Рошаль, канд. хім. наук
ХНУ імені В. Н. Каразіна, Харків,
НТК "Інститут монокристалів" НАН України, Харків

ДОСЛІДЖЕННЯ ДИХРОМОФОРНИХ СИСТЕМ: ВЗАЄМОЗВ'ЯЗОК МІЖ СПЕКТРАЛЬНОЮ ПОВЕДІНКОЮ ТА ПЕРЕНОСОМ ЗАРЯДУ В ПЕРХЛОРАТАХ 2-(3-КУМАРОІЛ)-БЕНЗОПІРІЛІЮ

Вивчено залежність спектральних властивостей перхлоратів 2-(3-кумароїл)-бензопірілію від інтенсивності внутрішньомолекулярного переносу заряду (ВПЗ) при збудженні, релаксації і дезактивації збудженого стану. Було виявлено, що положення максимумів смуг флуоресценції та константи швидкості безвипромінювальної дезактивації лінійно корелюють із ВПЗ під час дезактивації збудженого стану, а Стоксові зсуви флуоресценції демонструють лінійну залежність від величини ВПЗ в процесі структурної релаксації у збудженому стані.

Ключові слова: похідні кумаринів, катіон бензопірілію, електронна спектроскопія, перенос заряду.

Э. Санін, асп.
ХНУ імені В.Н. Каразіна, Харків,
НТК "Інститут монокристаллів" НАН України, Харків,
А. Новиков, канд. хім. наук
Национальный технический университет "ХПИ", Харків,
А. Рошаль, канд. хім. наук
ХНУ імені В.Н. Каразіна, Харків,
НТК "Інститут монокристаллів" НАН України, Харків

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИХРОМОФОРНЫХ СИСТЕМ: ВЗАИМОСВЯЗЬ МЕЖДУ СПЕКТРАЛЬНЫМ ПОВЕДЕНИЕМ И ПЕРЕНОСОМ ЗАРЯДА В ПЕРХЛОРАТАХ 2-(3-КУМАРОИЛ)-БЕНЗОПИРИЛИЯ

Изучена зависимость спектральных свойств перхлоратов 2-(3-кумароил)-бензопирилия от интенсивности внутримолекулярного переноса заряда (ВПЗ) при возбуждении, релаксации и дезактивации возбужденного состояния. Было установлено, что положения максимумов полос флуоресценции и константы скорости безызлучательной дезактивации линейно коррелируют с ВПЗ при дезактивации возбужденного состояния, а Стоксовы сдвиги флуоресценции демонстрируют линейную зависимость от величины ВПЗ при структурной релаксации в возбужденном состоянии.

Ключевые слова: производные кумаринов, катион бензопирилия, электронная спектроскопия, перенос заряда.

УДК 547.814.5

О. Шабликін, канд. хім. наук,
КНУ імені Тараса Шевченка, Київ,
Н. Шиманська, асп.,
Університет штату Північна Каліфорнія, США
В. Іщенко, канд. хім. наук,
В. Хилія, д-р хім. наук, чл.-кор. НАН України
КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

РЕАКЦИЯ МАНИХА В РЯДУ 3-(ГИДРОКСИФЕНИЛ)ИЗОКУМАРИНОВ

Розроблено метод одержання амінометильних похідних 3-арилізокумаринів та 3-арил-3,4-дигідроізокумаринів шляхом дії аміналей формальдегіду на 3-фенілізокумарини та 3-феніл-3,4-дигідроізокумарини, що містять гідроксильні групи у фенільному заміснику

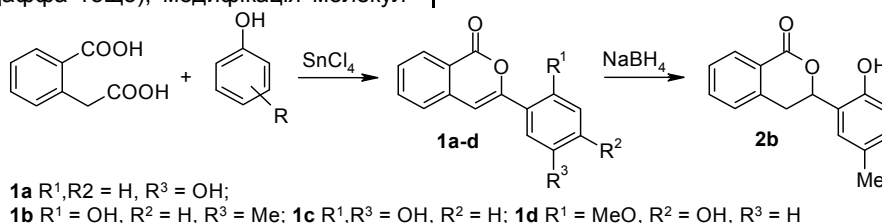
Ключові слова: ізокумарини (1H-ізохромен-1-они), аміналь, основи Маніха

Використання ізокумаринів (1H-ізохромен-1-онів) у синтезі різних класів органічних сполук обумовлене передусім лабільністю та високою реакційною здатністю α -піронового циклу. Так, давно відомі рециклізації ізокумаринів під дією N-нуклеофілів [1] є зручним методом для синтезу речовин ряду хіноліну, що є близькими за будовою до природних алкалоїдів [2]. Взаємодія ізокумаринів із електрофільними агентами, наприклад, заміщення в ароматичному ядрі, відбувається, як правило, зі збереженням ізокумаринової системи та вивчена значно менше, хоча могли б стати інструментом для одержання різноманітних функціоналізованих ізокумаринів.

Раніше нами була проведена реакція сульфохлорування 3-арилізокумаринів та одержано ряд сульфонілхлоридів та сульфоніламідів з ізокумариновим ядром [3]. Дана робота присвячена дослідженню амінометилювання за Маніхом ізокумаринів, що містять активний до електрофільної атаки ароматичний замісник. Окрім можливості перетворення амінометильного фрагменту у інші функціональні групи (формільну або хлорометильну за реакцією Даффа тощо), модифікація молекул

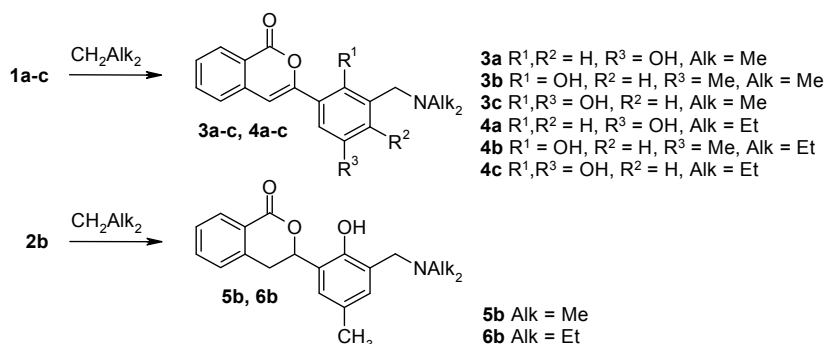
шляхом амінометилювання часто застосовується для підвищення розчинності та біологічної активності. Серед біологічно активних сполук з амінометильною групою варто згадати природний алкалоїд грамін (3-(диметиламінометил)індол) та препарат для стимуляції дихальної функції димефлін (реміфлін, 8-(диметиламінометил)-3-метил-7-метокси-2-фенілхромен-4-он).

Об'єктами дослідження були 3-(гідроксифеніл)ізокумарини **1a-d**, синтезовані ацилюванням за Фріделем – Крафтсом активних фенолів гомофталевою кислотою в присутності кислот Льюїса (наприклад, SnCl_4) з наступним замиканням піронового циклу [4]. Також, враховуючи те, що ізокумарини у природних об'єктах частіше зустрічаються у відновленій формі (гомаліцин, бергенін), через що 3,4-дигідроізокумарини вважаються більш перспективними в плані дослідження їх біологічної активності, нами була здійснена спроба амінометилювання 3-арил-3,4-дигідроізокумарину **2b**. Останній легко отримати відновленням борогідридом натрію відповідного ізокумарину [5].

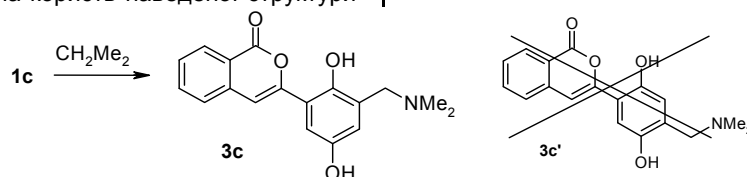


Провести амінометилювання речовин **1a-d** у класичних для реакції Маніха умовах, тобто дією формальдегіду та вторинного аміну в кислому середовищі, не вдалося, ймовірно, з причини зниження активності вихідної сполуки внаслідок протонування. Тому для одержання амінометильних похідних 3-арилізокумаринів нами було використано аміналі формальдегіду [6]. Реакція проходить при кип'ятінні у інертному полярному розчиннику (у даному випадку

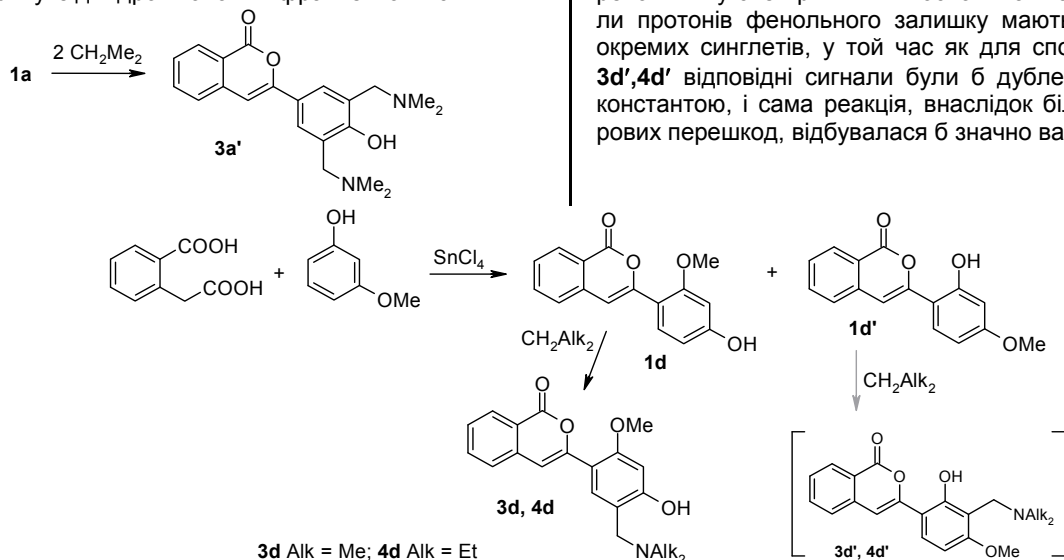
– абсолютний діоксан, можливе використання тетрагідрофурану) за відносно короткий час (1.5–2 год) та з виходом 56–92 %. Відмітимо, що одержані на базі ізокумаринів та дигідроізокумаринів основи Маніха, відповідно, **3a-c** та **5b**, **6b** мають значно вищу, порівняно із вихідними сполуками, розчинність, особливо у кислому водному середовищі та у малополярних розчинниках (так, сполука **4b** була перекристалізована із гексану).



Амінометилування відбувається в *орто*-положення до гідроксигрупи, що для сполук **1a, b** дає лише один напрямок заміщення, але для 3-(2,5-дигідроксифеніл)ізокумарину (**1c**), якщо виключити просторово утруднене положення **6'**, є дві активні для амінометилування позиції. Вибір на користь наведеної структури



Взаємодія ізокумарину **1a** із біс(диметиламіно)метаном, залежно від кількості амінометилуючого агента, призводить або до моно-, або до диметильної похідної, відповідно, **3a** та **3a'**. Не останню роль тут відіграє просторовий фактор, адже навіть при тривалому кип'ятінні фенолу **1a** із біс(диетиламіно)метаном продукт діамінометилування не утворюється. Також не спостерігалось утворення діамінометильної похідної в реакціях ізокумарину із дигідроксіновим фрагментом **1c**.



Таким чином, дія аміналей формальдегіду на 3-арилізокумарини та 3-арил-3,4-дигідроізокумарини із гідроксильними групами у ароматичному заміснику є зручним методом синтезу основ Маніха із ядром ізокумарину та дигідроізокумарину.

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 сполуки **1-2** синтезовані за наступними методиками: 3-(4-гідроксифеніл)-1H-ізохромен-1-он (**1a**) [4], 3-(2-гідрокси-5-метилфеніл)-1H-ізохромен-1-он (**1b**)

3c був зроблений за допомогою даних спектроскопії 1H ЯМР: два протони дигідроксінового фрагменту мають вигляд дублетів із КССВ 1.6 Гц, характерною для *мета*-розташування; а відповідні протони альтернативної структури **3b'** мали б вигляд двох окремих синглетів.

Труднощі одержання ізокумарину **1d** полягають передусім у тому, що при взаємодії гомофталевої кислоти з монометильним етером резорцину утворюється приблизно рівна кількість ізомерів **1d** та **1d'**, хоча ізомер **1d** може бути відділений шляхом двох послідовних перекристалізацій із ізопропанолу. Синтез амінометильної похідної ізокумарину **1d** – сполук **3d, 4d** – був корисним також і для підтвердження саме такої будови вихідної речовини: у спектрі 1H ЯМР основ Маніха **3d, 4d** сигнали протонів фенольного залишку мають вигляд двох окремих синглетів, у той час як для сполук структури **3d', 4d'** відповідні сигнали були б дублетами із *орто*-константою, і сама реакція, внаслідок більших просторових перешкод, відбувалася б значно важче.

[7], 3-(2,5-дигідроксифеніл)-1H-ізохромен-1-он (**1c**) [8], 3-(2-гідрокси-5-метилфеніл)-3,4-дигідро-1H-ізохромен-1-он (**2b**) [9].

3-(4-гідрокси-2-метоксифеніл)-1H-ізохромен-1-он (**1d**) синтезовано за методикою [4] аналогічно сполуці **1a** та двічі перекристалізовано із пропанолу-2. Вихід 31 %. T_f 139 °C. Спектр 1H ЯМР, δ , м.ч., J, Гц: 3.97 (3H, с, MeO-2'), 6.48 (1H, уш.д, J = 8.0, H-5'), 6.52 (1H, уш.с, H-3'), 7.25 (1H, с, H-4), 7.47 (1H, т, J = 7.6, H-7), 7.53 (1H, д, J = 7.6, H-5), 7.65 (1H, д, J = 8.0, H-6'), 7.74 (1H, т, J = 7.6, H-6), 8.11 (1H, д, J = 7.6, H-8), 9.85 (1H, уш.с, OH-4').

Загальна методика синтезу амінометильних похідних 4-6. Розчиняють 1 ммоль фенолу **1a-d, 2b, c** у 4 мл абсолютного діоксану, додають 0.16 мл біс(диметил-

аміно)метану або 0.23 мл біс(диетиламіно)метану (1.2 ммоль) та кип'яють впродовж 2 год. Реакційну суміш упарюють досуха, залишок кристалізують із суміші діоксан : гексан 1:1 (сполуки **3a'**, **4b** кристалізують із гексану).

Сполука **3d** була виділена у вигляді гідрохлориду: залишок після упарювання реакційної суміші розчинили у мінімальній кількості ацетону, розчин наситили сухим газоподібним хлороводнем, осад відфільтрували та промили гексаном.

3-{3-[(Диметиламіно)метил]-4-гідроксифеніл}-1H-ізохромен-1-он (3a). Вихід 75 %. T_f 116 °C. Спектр 1H ЯМР, δ , м.ч., J, Гц: 2.33 (6H, с, NMe₂), 3.68 (2H, с, CH₂-3'), 6.81 (1H, д, J = 8.0, H-5'), 7.14 (1H, с, H-4), 7.48 (1H, т, J = 7.6, H-7), 7.61 (1H, д, J = 7.6, H-5), 7.63 (1H, уш.с, H-2'), 7.66 (1H, д, J = 8.0, H-6'), 7.76 (1H, т, J = 7.6, H-6), 8.12 (1H, д, J = 7.6, H-8); сигнал 4'-ОН-групи внаслідок обміну не спостерігається.

3-{3-[(Диетиламіно)метил]-4-гідроксифеніл}-1H-ізохромен-1-он (4a). Вихід 75 %. T_f 91 °C. Спектр 1H ЯМР, δ , м.ч., J, Гц: 1.66 (6H, т, J = 7.2, N(CH₂CH₃)₂), 2.64 (4H, кв, J = 7.2, N(CH₂CH₃)₂), 3.80 (2H, с, CH₂-3'), 6.73 (1H, д, J = 8.8, H-5'), 6.65 (1H, с, H-4), 7.35 (2H, м, H-5,7), 7.46 (1H, уш.с, H-2'), 7.58 (2H, м, H-6,6'), 8.17 (1H, д, J = 7.6, H-8); сигнал 4'-ОН-групи внаслідок обміну не спостерігається.

3-{3,5-біс[(Диметиламіно)метил]-4-гідроксифеніл}-1H-ізохромен-1-он (3a'). Вихід 71 %. T_f 99 °C. Спектр 1H ЯМР, δ , м.ч., J, Гц: 2.30 (12H, с, 2NMe₂), 3.59 (4H, с, 2CH₂-3',5'), 7.13 (1H, с, H-4), 7.48 (1H, т, J = 7.6, H-7), 7.60 (3H, м, H-5,2',6'), 7.76 (1H, т, J = 7.6, H-6), 8.15 (1H, д, J = 7.6, H-8); сигнал 4'-ОН-групи внаслідок обміну не спостерігається.

3-{3-[(Диметиламіно)метил]-2-гідрокси-5-метилфеніл}-1H-ізохромен-1-он (3b). Вихід 74 %. T_f 187 °C. Спектр 1H ЯМР, δ , м.ч., J, Гц: 2.31 (6H, с, NMe₂), 2.37 (3H, с, Me-5'), 3.55 (2H, с, CH₂-3'), 6.65 (1H, уш.с, H-4'), 7.52 (1H, т, J = 7.6, H-7), 7.57 (1H, с, H-4), 7.62 (1H, д, J = 7.6, H-5), 7.64 (1H, уш.с, H-6'), 7.77 (1H, т, J = 7.6, H-6), 8.14 (1H, д, J = 7.6, H-8), 11.99 (1H, уш.с, OH-2').

3-{3-[(Диетиламіно)метил]-2-гідрокси-5-метилфеніл}-1H-ізохромен-1-он (4b). Вихід 64 %. T_f 104 °C. Спектр 1H ЯМР, δ , м.ч., J, Гц: 1.51 (6H, т, J = 7.2, N(CH₂CH₃)₂), 2.28 (3H, с, Me-5'), 2.63 (4H, кв, J = 7.2, N(CH₂CH₃)₂), 3.72 (2H, с, CH₂-3'), 6.67 (1H, уш.с, H-4'), 7.37 (1H, т, J = 7.6, H-7), 7.57 (2H, м, H-4,6), 7.40 (1H, д, J = 7.6, H-5), 7.66 (1H, уш.с, H-6'), 8.14 (1H, д, J = 7.6, H-8), 12.06 (1H, уш.с, OH-2').

3-{3-[(Диметиламіно)метил]-2,5-дигідроксифеніл}-1H-ізохромен-1-он (3c). Вихід 72 %. T_f 202 °C. Спектр 1H ЯМР, δ , м.ч., J, Гц: 2.33 (6H, с, NMe₂), 3.57 (2H, с, CH₂-3'), 6.53 (1H, д, J = 1.6, H-4'), 7.20 (1H, д, J = 1.6, H-6'), 7.52 (1H, т, J = 7.6, H-7), 7.56 (1H, д, J = 7.6, H-5), 7.71 (1H, с, H-4), 7.76 (1H, т, J = 7.6, H-6), 8.14 (1H, д, J = 7.6, H-8); сигнали 2'- та 4'-ОН-групи внаслідок обміну не спостерігаються.

3-{3-[(Диетиламіно)метил]-2,5-дигідроксифеніл}-1H-ізохромен-1-он (4c). Вихід 68 %. T_f 92 °C. Спектр 1H ЯМР, δ , м.ч., J, Гц: 1.12 (6H, т, J = 7.2, N(CH₂CH₃)₂), 2.66 (4H, кв, J = 7.2, N(CH₂CH₃)₂), 3.76 (2H, с, CH₂-3'), 6.53 (1H, д, J = 1.6, H-4'), 7.23 (1H, д, J = 1.6, H-6'), 7.52 (1H, т, J = 7.6, H-7), 7.59 (1H, д, J = 7.6, H-5), 7.68 (1H, с, H-4), 7.77 (1H, т, J = 7.6, H-6), 8.14 (1H, д, J = 7.6, H-8); сигнали 2'- та 4'-ОН-групи внаслідок обміну не спостерігаються.

3-{3-[(Диметиламіно)метил]-4-гідрокси-2-метоксифеніл}-1H-ізохромен-1-ону гідрохлорид (3d). Вихід 60 %. T_f 170 °C. Спектр 1H ЯМР, δ , м.ч., J, Гц: 1.40 (6H, с, NMe₂), 3.97 (3H, с, MeO-2'), 4.26 (2H, с, CH₂-5'), 6.99 (1H, с, H-3'), 7.31 (1H, с, H-4), 7.48 (1H, т, J = 7.6, H-7), 7.57 (1H, д, J = 7.6, H-5), 7.75 (1H, т, J = 7.6, H-6), 7.90 (1H, с, H-6'), 8.13 (1H, д, J = 7.6, H-8), 10.00 (1H, уш.с, OH-4'), 11.20 (1H, уш.с, HCl).

3-{3-[(Диетиламіно)метил]-4-гідрокси-2-метоксифеніл}-1H-ізохромен-1-он (4d). Вихід 56 %. T_f 159 °C. Спектр 1H ЯМР, δ , м.ч., J, Гц: 1.33 (6H, т, J = 7.2, N(CH₂CH₃)₂), 3.11 (4H, кв, J = 7.2, N(CH₂CH₃)₂), 3.95 (3H, с, MeO-2'), 4.23 (2H, с, CH₂-5'), 6.97 (1H, с, H-3'), 7.31 (1H, с, H-4), 7.50 (1H, т, J = 7.6, H-7), 7.89 (1H, с, H-6'), 7.59 (1H, д, J = 7.6, H-5), 7.76 (1H, т, J = 7.6, H-6), 8.13 (1H, д, J = 7.6, H-8), 9.94 (1H, уш.с, OH-4').

3-{3-[(Диметиламіно)метил]-2-гідрокси-5-метилфеніл}-3,4-дигідро-1H-ізохромен-1-он (5b). Вихід 63 %. T_f 115 °C. Спектр 1H ЯМР, δ , м.ч., J, Гц: 2.28 (3H, с, Me-5'), 2.35 (6H, с, NMe₂), 3.18 (1H, уш.д, J = 7.0, CH₂-3'), 3.55–3.70 (3H, м, CH₂-3', 2H-4), 5.78 (1H, м, H-3), 6.77 (1H, с, H-3'), 7.23 (1H, с, H-6'), 7.34 (1H, д, J = 7.6, H-5), 7.44 (1H, т, J = 7.6, H-7), 7.58 (1H, т, J = 7.6, H-6), 8.00 (1H, д, J = 7.6, H-8); сигнал 2'-ОН-групи внаслідок обміну не спостерігається.

3-{3-[(Диетиламіно)метил]-2-гідрокси-5-метилфеніл}-3,4-дигідро-1H-ізохромен-1-он (6b). Вихід 58 %. T_f 109 °C. Спектр 1H ЯМР, δ , м.ч., J, Гц: 1.12 (6H, т, J = 7.2, N(CH₂CH₃)₂), 2.27 (3H, с, Me-5'), 2.58 (2H, кв, J = 7.2, N(CH₂CH₃)₂), 2.68 (2H, кв, J = 7.2, N(CH₂CH₃)₂), 3.00 (1H, дд, J = 16.0, J = 2.4, H_a-4), 3.24 (1H, дд, J = 16.0, J = 12.4, H_b-4), 3.57 (1H, д, J = 14.0, CH₂-3'), 3.81 (1H, д, J = 14.0, CH₂-3'), 5.74 (1H, дд, J = 12.4, J = 2.4, H-3), 6.64 (1H, с, H-3'), 7.21 (1H, д, J = 7.6, H-5), 7.25 (1H, с, H-6'), 7.36 (1H, т, J = 7.6, H-7), 7.45 (1H, т, J = 7.6, H-6), 8.07 (1H, д, J = 7.6, H-8), 10.29 (1H, уш.с, OH-2').

Список використаних джерел

1. Harper C.A. Ueber einige Abkömmlinge des Isocumarins, Isocarbostryls und Isochinolins / C.A. Harper // Chem.Ber. – 1896. – 29. – P. 2543–2549.
2. Карцев В.Г. Биологическая активность и новые направления в химии изохинолиновых алкалоидов / В.Г. Карцев // В кн. Азотистые гетероциклы и алкалоиды, под ред. В.Г. Карцева, Г.А.Толстикова. В 2 т. – М.: IBS PRESS, 2001. – Т. 1. – С. 97–104.
3. Синтез 3-арилізокумаринів із сульфамідними групами / В.В. Іщенко, О.В. Шабליкіна, С.А. Чумаченко, В.П. Хилія // Вісник КНУ ім. Т.Шевченка. Хімія. – 2013. – Том 49, № 1. – С. 56–58.
4. Hubacher M.H. Laxatives: Chemical structure and potency of phthaleins and hydroxyanthraquinones / M.H. Hubacher, S. Doernberg, A. Horner // J. American Pharmac. Assoc. Scient. Ed. – 1953. – Vol. 42, №1. – P. 23–30.
5. Rama N.H. Total Synthesis of Homalicine and Its Related Dihydro Aglycon / N.H. Rama, K.H. Zamani, R. Iqbal // J. Het. Chem. – 2000. – Vol. 37, № 6. – P. 1651–1654.
6. Tramontini M. Further advances in the chemistry of Mannich bases / M. Tramontini, L. Angiolini // Tetrahedron. – 1990. – Vol 46, № 6. – P. 1791–1837.
7. Rose A. Oxygen heterocycles. XI. The condensation of phenols with homophthalic acids and anhydrides / A. Rose, N.P. Buu-Hoi, P. Jacquignon // J. Chem. Soc. – 1965. – № 11. – P. 6100–6104.
8. Sorrie A.J.S. Hydroxybenzotropones. Part I. Synthesis of a dimethoxybenzo-cyclohepta-1,4-diene-3,7-dione / A.J.S. Sorrie, R.H. Thomson // J. Chem. Soc. – 1955. – P. 2233–2238.
9. Восстановление 3-(карбок시아рил)изокумаринов боргидридом натрия / В.В. Ищенко, Н.М. Воевода, О.В. Шабליкіна, А.В. Туров, В.П. Хилія // Химия гетероцикл. соед. – 2011. – № 10. – С. 1471–1484.

Надійшла до редколегії 22.03.14

О. Шаблыкина, канд. хим. наук
КНУ имени Тараса Шевченко, Киев,
Н. Шиманская, асп.
Университет штата Северная Калифорния, США,
В. Ищенко, канд. хим. наук, В. Хилья, д-р хим. наук, чл.-кор. НАН Украины
КНУ имени Тараса Шевченко, Киев

РЕАКЦИЯ МАННИХА В РЯДУ 3-(ГИДРОКСИФЕНИЛ)ИЗОКУМАРИНОВ

Разработан метод получения аминометильных производных 3-арилизокумаринов и 3-арил-3,4-дигидроизокумаринов действием аминалей формальдегида на 3-фенилизокумарины и 3-фенил-3,4-дигидроизокумарины, содержащие гидроксильные группы в фенильном заместителе.

Ключевые слова: изокумарины (1H-изохромен-1-оны), аминаль, основания Манниха.

O. Shablykina, PhD
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv,
N. Shymanska, PhD-Student,
North Carolina State University, USA,
V. Ishchenko, PhD, V. Khilya, Professor,
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

MANNICH REACTION OF 3-(HYDROXYPHENYL)ISOCOUMARINS

This report is devoted to study the Mannich reaction applying to arylisocoumarins in which the aromatic substituent at the third position is active in electrophilic substitution reactions due to the presence of the hydroxyl group. 3-(4-Hydroxyphenyl)-, 3-(2-hydroxy-5-methylphenyl)-, 3-(2,5-dihydroxyphenyl)-, and 3-(2-methoxy-4-hydroxyphenyl)isocoumarin were selected as the objects of investigation. The starting materials can be easily obtained by acylation of the corresponding phenol with homophthalic acid in the presence of a Lewis acid.

It proved impossible to execute the reaction of 3-(hydroxyphenyl)isocoumarins aminomethylation in classical Mannich reaction conditions; so to produce the target aminomethyl derivatives we have used formaldehyde amins – bis(dimethylamino)methane and bis(diethylamino)methane. A series of dialkylaminomethyl derivatives of isocoumarin were obtained, in all cases the substitution took place in the third position of the phenyl substituent. The reaction occurs by refluxing equimolar amounts of the products in a polar inert solvent, in a short time and with high enough yield; the obtained products can be isolated in the form of bases as well as in the form of hydrochlorides.

Double aminomethylation of 3-(4-hydroxyphenyl)isocoumarin – at positions 3', 5' – can probably be explained by both the smaller size of aminomethyl agent and the steric accessibility of the phenyl ring respective positions to attack, since only monoaminomethyl derivative formation were recorded in other cases. When there are two possible positions to aminomethylation 3-(2,5-dihydroxyphenyl)isocoumarin, product structure unambiguously established by the of ¹H NMR spectra data.

Under the same conditions and with the same efficiency aminomethylation to a third position of the phenyl substituent of 3-(2-hydroxy-5-methylphenyl)-3,4-dihydroisocoumarin was carried out.

Key words: isocoumarins (1H-isochromen-1-ones), amina, Mannich bases

УДК 541.64

K. Babich, student, O. Krupka, PhD,
V. Smokal, PhD, A. Kolendo, Professor
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

SYNTHESIS OF BENZYLIDENE AND AZOCONTAINING POLYMERS FOR PHOTOPHYSICAL APPLICATION

In the present work, the polymers built with the use of the free radical polymerization of methacrylic monomers incorporating an azobenzene side-group and monomers with benzylidene fragments have been synthesized. The polymerization was carried out in DMF with AIBN as initiator. The results of photochemical and optical activities of the corresponding polymers are presented.

Key words: aryl(meth)acrylates; oxazolone; thiohydantoin; azopolymers

Introduction. The development of modern technologies enables us to create polymer materials with a number of properties, which would be impossible to realize in a single polymer. Designing the structure of modified polymer chain with various photoactivatable groups is one of the issues of current importance in present day polymer chemistry. In this work, our investigation concentrates on synthesis of new oxazolone, thiazolidenone, thiohydantoin, hydantoin and azo- derivatives (Fig. 1), radical thermoinitiated copolymerization of new methacrylic monomers with methylmethacrylate (MMA) and investigation of the resulting polymers. The spectral characteristics of similar compounds were investigated previously [1]. Also it should be noted, that in the last few years there has been a growing research interest in developing materials which exhibit nonlinear optical (NLO) properties for applications such as optical signal processing and information storage [2-8]. Therefore the polymers containing azobenzene chromophore molecules have been extensively studied by many research groups due to their promising features for all-optical devices [9-16].

Besides organic materials might provide the systems developed with unique possibilities and higher flexibilities in comparison with inorganic materials because of the relatively easy way to process organic polymeric materials into practical devices. The main objective of this work is to

realize and characterize from optical and physical-chemical point of view new polymers with benzyliden and azobenzene fragments in the side chain in order to find the correlation between the chemical structure of the polymers and its properties (switching etc.).

The aims of our work were synthesized polymers with photochemical properties typical for single molecules. Polar substituents in azobenzene compounds and nature of heterocyclic fragments in benzyliden containing derivatives lead to the change of electronic density during the photoisomerisation. This fact opens the possibility of creation polymer materials with predicted properties.

Results and discussion. The chemical structure of synthesized benzyliden and azocontaining monomers and copolymers are represented below.

The polymers were synthesized by radical polymerization using AIBN as radical initiator. Polar substituents in azobenzene compounds as -CN and -NO₂ can act as retarding agents of free radical polymerization reaction. Therefore, long reaction time is needed to syntheses polymers with high yield. In consideration of this singularity, only for new monomers with benzyliden fragment were investigated the kinetic characteristics of polymerization process. The kinetics of the polymerization for **M1**, **M2**, **M3**, **M4** were investigated during radical copolymerization with MMA using the dilatometric method.

© Babich K., Krupka O., Smokal V., Kolendo A., 2014

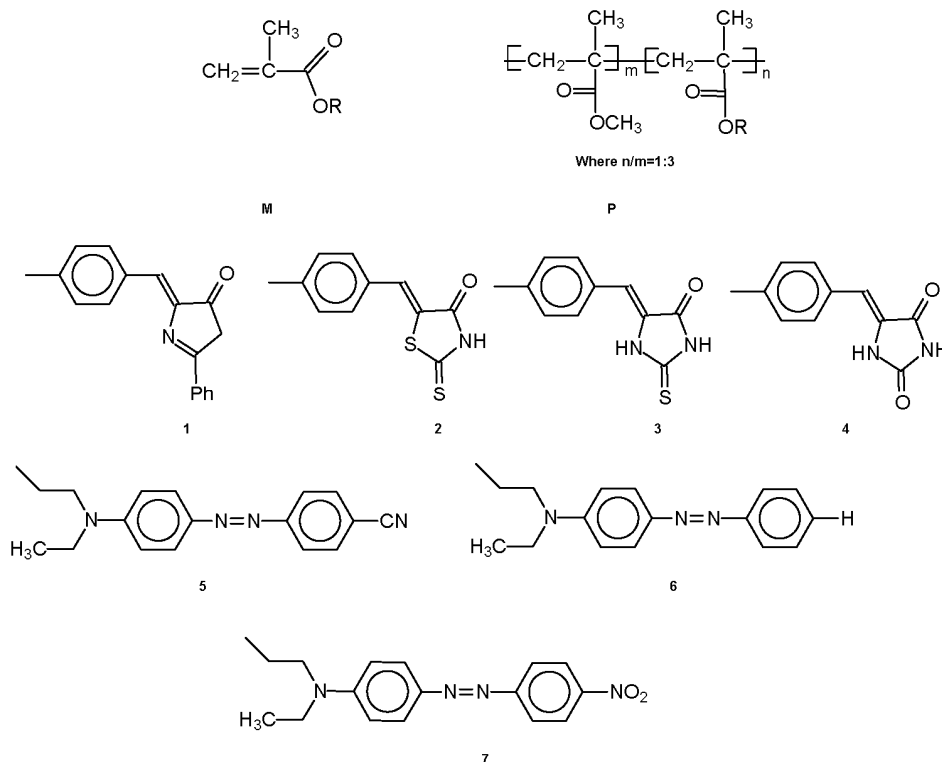


Fig. 1. The chemical structure of synthesized benzylidene and azo- containing monomers and copolymers

It should be note that azobenzenes can function as molecular switches by applying light of different wavelengths to obtain varying amounts of *cis* and *trans* isomers, where the excess of one of the two isomers may be detected by a change in UV absorption spectra.

In the previous work have been detailed describe the common photochemical properties of all azobenzene compounds. The possibility of these compounds for photoisomerization through rotation about N-N bond was retained in the synthesized polymers. As example, changes in the absorption spectra of **P5** due to optically induced transition to the *cis*- isomer and the reverse transition the *cis*- to the *trans*- state was described [17]. The results the investigation of photochemical and photophysical properties of benzylidene and azo compounds were described previously [1, 17]. It is well know that the stable state of the molecule with benzylidene fragment is the *cis*-isomeric configuration [18]. The absorption in the visible range of a photon induces the transition to the *trans*-isomer. This state is metastable with the reverse transition to the *cis* state taking place through photo activation. Therefore, a molecule absorbing of a photon undergoes a complete *cis-trans-cis* isomerization cycle [19]. We can suppose that these properties remaining in benzylidene containing polymers. Whereas previously for some of synthesized polymers were demonstrated NLO activity.

It should be noted that photoisomerisation by *trans-cis-trans* and *cis-trans-cis* mechanisms is typical for obtained polymers.

Experimental. Oxazolone containing monomer **M1** was prepared as describe previously [20].

2-phenyl-4-[(4-methacryloyloxyphenyl) methylene]-5(4H)-oxazolone (M1**):** yield 55%. ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6), δ (ppm): 5.89 (s, 1H, CH₂), 6.34 (s, 1H, CH₂), 2.06 (s, 3H, CH₃), 7.28-8.18 (m, 4H, Ar), 7.70-8.35 (m, 5H, Ar).

4-(methacryloyloxyphenyl)methylene-2-thioxo-4-thiazolidinone (M2**):** (2g) 4-(methacryloyloxy)benzaldehyde, 2-thioxo-4-thiazolidinone (2.5 g), anhydrous sodium acetate (0.3 g; 0.2 mol) in 50 ml isopropanol was heated on a steam bath 80–90°C. After 2 h, the mixture was cooled and then was poured on ice. The resultant solid product that formed were filtered off, washed with water and dried.

Recrystallization from ethanol alcohol gave yellow crystals, yield 65%. ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6), δ (ppm): 5.86 (s, 1H, CH₂), 6.31 (s, 1H, CH₂), 2.03 (s, 3H, CH₃), 7.28-7.66 (m, 4H, Ar), 7.62 (s, 1H, CH), 13.69 (s, 1H, NH).

Thiohydantoin containing monomers **M3** was synthesized analogously to thiazolidinone containing monomer **M2** as describe previously.

(4-methacryloyloxyphenyl)methylene-2,4-imidazolidine-dithione (M3**):** yield 64%. ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6), δ (ppm): 6.44 (s, 1H, CH), 2.04 (s, 3H, CH₃), 5.85 (s, 1H, CH₂), 6.3 (s, 1H, CH₂), 12.22 (s, 1H, NH), 12.04 (s, 1H, NH), 7.14-7.71 (m, 4H, Ar).

Hydantoin containing monomer **M4** synthesized analogously to thiazolidinone containing monomer **M2** as describe previously.

(4-methacryloyloxyphenyl)methylene-2,4-imidazolidine-dione (M4**):** yield 55%. ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6), δ (ppm): 7.56 (s, 1H, CH), 2.04 (s, 3H, CH₃), 5.8 (s, 1H, CH₂), 6.3 (s, 1H, CH₂), 8.98 (s, 1H, NH), 9.31 (s, 1H, NH), 7.2-7.6 (m, 4H, Ar).

4'-[(2-ethacryloyloxyethyl)ethylamino]-4-cyanoazobenzene (M5**):** A solution of 4'-[(2-hydroxyethyl)ethylamino]-4-cyanoazobenzene (3 g, 0.01 mol) and triethylamine (1.11 g, 0.011 mol) was dissolved in THF (35 ml). The solution was kept in an ice bath for 10 min. A solution of distilled methacryloyl chloride (1.15 g, 0.011 mol) in THF (10 ml) was added slowly to the reaction mixture. After the addition of methacryloyl chloride, solution was stirred for 12 h at ambient temperature. The solvent was removed by rotary evaporation and the residue was washed with a solution of sodium carbonate (0.8 g) in water (40 ml). After removing the solvent, the resulting material was purified by column chromatography (silica gel, ethyl acetate/hexane 1/8). Red solid residue, yield: 87%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl₃), δ (ppm): 7.89, 7.87 (d, 4H, Ar), 7.75, 7.73 (d, 2H, Ar), 6.82, 6.8 (d, 2H, Ar), 6.1 (s, 1H, CH₂), 5.6 (s, 1H, CH₂), 4.36 (m, 2H, OCH₂), 3.7 (m, 2H, NCH₂), 3.55 (m, 2H, NCH₂), 1.94 (s, 3H, CH₃), 1.25 (m, 3H, NCH₂CH₃).

4'-[(2-Methacryloyloxyethyl)ethylamino]-azobenzene (M6**):** Azomonomer **M6** was synthesized using the above procedure for azomonomer **M5**. The product was purified by

column chromatography (silica gel, ethyl acetate/hexane 1/8). Orange solid residue, yield 75 %. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 7.83, 7.85 (d, 4H, Ar), 7.48 (t, 2H, Ar), 7.38 (t, 1H, Ar), 6.8 (d, 2H, Ar), 6.11 (s, 1H, CH_2), 5.6 (s, 1H, CH_2), 4.36 (m, 2H, OCH_2), 3.71 (m, 2H, NCH_2), 3.51 (m, 2H, NCH_2), 1.95 (s, 3H, CH_3), 1.24 (m, 3H, CH_3).

4'-[(2-methacryloyloxyethyl)ethylamino]-4-nitroazobenzene (M7). Azomonomer **M7** was synthesized in the same way as azomonomer **M5**. The solid was recrystallized from methanol. Dark red crystals yield 80%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 8.33, 8.31 (d, 2H, Ar), 7.92 (t, 4H, Ar), 6.83, 6.81 (d, 2H, Ar), 6.1 (s, 1H, CH_2), 5.6 (s, 1H, CH_2), 4.37 (m, 2H, OCH_2), 3.74 (m, 2H, NCH_2), 3.56 (m, 2H, NCH_2), 1.94 (s, 3H, CH_3), 1.24 (m, 3H, CH_3).

Polymers with azo fragments were synthesized by free-radical polymerization in toluene. The polymerization was carried out in 10 wt% toluene solution monomers and MMA with initial mole ratios 1:3. The polymerization was conducted using AIBN as a free radical initiator (1 wt% of monomer) at 80°C 35 h in argon atmosphere. Previously initial mixture was degassed with repeated freeze-pump-taw cycles. The polymerization was stopped by pouring the reaction mixture into methanol. This procedure was repeated several times to ensure removal of unreacted methacrylic monomers and finally the polymers **P5**, **P6**, **P7** dried under vacuum at 50°C overnight. The copolymerization ratios in the corresponding polymers were calculated on the basis of the integrated peak areas of ^1H NMR spectra in $\text{DMSO}-d_6$. The polymerization ability of the new benzylidene containing monomers was investigated kinetically for radical copolymerization using the dilatometric method. The process was conducted in 10% DMF solution at 80°C (argon atmosphere, initiator - AIBN 1%); contractions were measured by KM-6 cathetometer. The resulting viscous solution was added dropwise into ethanol to precipitate polymeric materials. Polymers were purified from ethanol. The conversion rates were controlled gravimetrically. The conversion rate during the copolymerization processes of **M1** with MMA was 67% in 390 minutes, **M2** with MMA was 45% in 260 minutes, **M3** with MMA was 40% in 260 minutes, **M4** with MMA was 32% in 260 minutes. The structures of all copolymers calculated from ^1H NMR data are approximately the same in the all case as the structure of the initial mixture 1:3.

Conclusions. During the work new objects for NLO investigation were synthesized. The polymers with MMA with benzylidene and azo fragments were obtained. The polymerization ability of the new monomers was investigated kinetically for radical copolymerization using the dilatometric method. We suggest that the optical activity is determined by a steric delocalization of the active side chain of azoester and benzylidene and also based on different photoisomerization processes in investigated compounds. The azo polymers have been characterized as compound with repeatable *trans-cis-trans* isomerisation

process, for the benzylidene containing polymers we can observe *cis-trans-cis* isomerization cycle. These polymers can prove to be important candidate for optical signal processing and information storage.

References

1. Nonlinear optical properties of thiazolidinone derivatives / V. Smokal, B. Derkowska, R. Czaplicki, O. Krupka, A. Kolendo, B. Sahraoui // Opt. Mater. – 2009. – Vol. 31. – P. 554–557.
2. Toussaere E. Linear and non-linear gratings in DR1 side chain polymers / E. Toussaere, P. Labbé // Opt. Mater. – 1999. – Vol. 12. – P. 357–362.
3. Ubukata T. Surface relief gratings in host-guest supramolecular materials / T. Ubukata, T. Seki, K. Ichimura // Adv. Mater. – 2000. – Vol. 12. – P. 1675–1678.
4. Ichimura K. Photoalignment of liquid-crystal systems / K. Ichimura // Chem. Rev. – 2000. – Vol. 100. – P. 1847–1873.
5. Bruneel J. L. Chromophore Orientations in Surface Relief Gratings with Second-Order Nonlinearity as Studied by Confocal Polarized Raman Microspectrometry / J. L. Bruneel, V. Rodriguez, C. Sourisseau // J. Phys. Chem. B. – 2004. – Vol. 108. – P. 1267–1278.
6. Czaplicki R. Grating inscription in picosecond regime in thin films of functionalized DNA / O. Krupka, Z. Essaidi, A. El-Ghayoury, J.G. Grote, F. Kajzar, B. Sahraoui // Opt. Express. – 2007. – Vol. 15 – P. 15268–15273.
7. Zettsu N. Photo-Triggered Surface Relief Grating Formation in Supramolecular Liquid Crystalline Polymer Systems with Detachable Azobenzene Unit / T. Ogasawara, N. Mizoshita, S. Nagano, T. Seki // Adv. Mater. – 2008. – Vol. 20. – P. 516–521.
8. Centore R. Second order molecular nonlinearities in new orthopalladated push-pull chromophores / A. Fort, B. Panunzi, A. Roviello, A. Tuzi // Inorg. Chim. Acta. – 2004. – Vol. 357. – P. 913–918.
9. Sekkat Z. Observation of Reversible Photochemical "Blow Out" of the Third-Order Molecular Hyperpolarizability of Push-Pull Azo Dye in High Glass Transition Temperature Polyimides / A. Knoesen, V.Y. Lee, R. Miller // Phys. Chem. B. – 1997. – Vol. 101. – P. 4733–4739.
10. Krupka O. NLO Properties of Functionalized DNA Thin Films / A. El-Ghayoury, I. Rau, B. Sahraoui, J.G. Grote, F. Kajzar // Thin Solid Films – 2008. – Vol. 516. – P. 8932–8936.
11. Rodriguez F. J. Optical anisotropy and non-linear optical properties of azobenzene methacrylic polymers / F. J. Rodriguez, C. Sanchez, B. Villacampa, R. Alcalá, R. Cases, M. Millaruelo, L. Oriol // Polymer – 2004. – Vol. 45. – P. 2341–2348.
12. Jecs E. Novel azobenzene precursors for NLO active polyurethanes: Synthesis, quantum chemical and experimental characterization / J. Kreicberga, V. Kampars, A. Jurgis, M. Rutkis // Opt. Mater. – 2009. – Vol. 31. – P. 1600–1607.
13. Ikeda T. Optical switching and image storage by means of azobenzene liquid-crystal films / O. Tsutsumi // Science – 1995. – Vol. 268. – P. 1873–1875.
14. Yu Y. Alignment modulation of azobenzene-containing liquid crystal systems by photochemical reactions / T. Ikeda // J. Photochem Photobiol. C: Photochem. Rev. – 2004. – Vol. 5. – P. 247–265.
15. Liang Z. Nonlinearly optical-optical isomerization cycle in azobenzene liquid crystal polymers / H. Ming, P. Wang, J. Zhang, J. Xie, Q. Zhang // J. Appl. Physics – 2001. – Vol. 90. – P. 5866–5872.
16. Yesodha S. K. Stable polymeric materials for nonlinear optics: a review based on azobenzene systems / C. K. Sadashiva Pillai, N. Tsutsumi // Prog. Polym. Sci. – 2004. – Vol. 29. – P. 45–74.
17. Fedus K. Synthesis and non-resonant nonlinear optical properties of push-pull side-chain azobenzene polymers / V. Smokal, O. Krupka, G. Boudebs // Journal of Nonlinear Optical Physics & Materials – 2011. – Vol. 20, 1. – P. 1–13.
18. Baumann N. Wavelength-dependent photochemical reactions of lactones / E.F. Ullman // J. Am. Chem. Soc. – 1968. – Vol. 90. – P. 4157–4158.
19. Rao Y.S. Recent advances in the chemistry of unsaturated lactones // J. Org. Chem. – 1976. – Vol. 41. – P. 722.
20. Smokal V. Synthesis and study of nonlinear optical properties of oxazolone containing polymers / R. Czaplicki, B. Derkowska, O. Krupka, A. Kolendo, B. Sahraoui // Synthetic Metals – 2007. – Vol. 157. – P. 708–712.

Надійшла до редколегії 29.12.13

К. Бабич, студ., О. Крупка, канд. хім. наук,
В. Смокал, канд. хім. наук, О. Колендо, д-р хім. наук
КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

СИНТЕЗ БЕНЗИЛІДЕН ТА АЗОВМІСНИХ ПОЛІМЕРІВ ДЛЯ ФОТОФІЗИЧНОГО ЗАСТОСУВАННЯ

В представленій роботі за механізмом вільно радикальної полімеризації отримано метакрильні полімери з синтезованих бензиліден та азовмісних мономерів. Полімеризацію проведено в ДМФ, як ініціатор полімеризації використано динітрil азо-біс-ізомаляної кислоти. Розглянуто фотохімічну активність відповідних полімерів.

Ключові слова: арilметакрилати; оксазолони; тiогидантiоїни; азополімери.

К. Бабич, студ., О. Крупка, канд. хім. наук,
В. Смокал, канд. хім. наук, А. Колендо, д-р хім. наук
КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

СИНТЕЗ БЕНЗИЛІДЕН И АЗОСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ ДЛЯ ФОТОФИЗИЧЕСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ

В представленной работе термоинициированной радикальной полимеризацией получены метакрильные бензиліден и азо содержащие полимеры. Полимеризацию проводили в растворах ДМФА, как инициатор полимеризации использовали динитрил азо-бис-изомасляной кислоты. Рассмотрена фотохимическая активность соответствующих полимеров.

Ключевые слова: арilметакрилати; оксазолони; тiогидантiоїни; азополімери.