

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 23.09.15 (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

Давиденко М., Кокозей В., Студзинський С., Петрусенко С., Плюта Н. Фотовольтаїчні властивості плівкового композиту на основі полівінілбутиралу та гетерометалічного комплексу $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Ca}$	5
Захарченко Б., Хоменко Д., Дорошук Р., Лампека Р. Дослідження будови комплексу паладію(II) на основі 3-(2-піридил)-5-циклопропіл-1,2,4-триазолу	8
Ващенко О., Хоменко Д., Дорошук Р., Лампека Р. Синтез та дослідження уранільного комплексу з діаніоном 3,3'-(2,2'-дигідроксифеніл)-ди-1,2,4-триазолу	11
Казаков-Кравченко О., Хоменко Д., Дорошук Р. Синтез 5-метил-1,2,4-триазол-3-карбонової кислоти та комплексу міді(II) на її основі	14
Ковальська Н., Каряка Н., Ліціс О., Кулешова О., Хиля О., Слива Т., Амірханов В. Спектральні властивості координаційних сполук перехідних металів з гетероциклічними енамініонітрилами	16
Трохимчук А., Андріанова О., Сірик О. Вилучення мікрокілків металів з розчинів при використанні сорбенту послідовно модифікованого полігексаметиленгуанідіном та трилоном Б	19
Линник Р. Гумінові кислоти, адсорбовані на поверхні силікагеля, модифікованого четвертинною амонійною сіллю, для вилучення цинку з природних вод	23
Стретович В., Смик Н., Линник Р., Запорожець О. 1-(2-тіазолілазо)-2-нафтол як люмінесцентний реагент для визначення іонів важких металів	28
Трохименко О., Сухан В. Оптимізація каталітичної ферум(III)-нітрито-тіоціанатної методики визначення загального йоду в зразках з органічною матрицею	31
Трохименко О., Трохименко А., Запорожець О. Твердофазно-спектрофотометричне визначення тіоціанату з використанням перманганату, як окисника, і пінополіуретану, як сорбенту	34
Погребняк О. Спектрофотометричне визначення тіоціанатів N,N,N',N'-тетраетилбензидином	36
Трохимчук А., Андріанова О., Сірик О. Аналітична форма силікагелю, модифікованого ксиленоловим оранжевим, для визначення ванадію(V)	40
Паустовська А., Запорожець О., Поліщук К., Коноваленко А. Адсорбційно закріплена на аеросилі індикаторна система "Zr(IV)-арсеназо I" для визначення флуориду у воді, засобах догляду за ротовою порожниною та біоактивних добавках	42
Усенко Н., Котова Н., Іванов М., Головата Н. Термохімія сплавоутворення феруму із стибієм: експеримент та моделювання	48
Веселовська К., Веселовський В., Діюк В., Місчанчук Б., Бєда О., Іщенко О. Модифікування активованого вугілля шляхом газозафазного хлорування парою CH_2Cl_2	51
Жлуденко М., Захарова Т., Гайдай С., Яцимирський А. Активність Co-Ni нанесених на терморозширений графіт та SiC каталізаторів в реакції $\text{CO}_2 + \text{H}_2$	54
Гріщенко Л. Каталітична активність модифікованого активованого вугілля в реакції дегідратації нижчих насичених спиртів	57
Лозинський О., Шокол Т., Горбуленко Н., Хиля В. Новий метод синтезу системи 4H,10H-пірано[2,3-f]хромен-4,10-діону	61
Шокол Т., Горбуленко Н., Хиля В. Особливості реакції α -азагетарил-2-гідроксиацетофенонів з хлор ацетилхлоридом	63
Кулай І., Мазьєр С., Ковтуненко В., Войтенко З. Синтез і структурна характеристикація (тритолілстанілтіо)(трифенілстаніл)метил трифенілстананкарбодитіоату	66
Крикун С., Коршунова О., Левков І., Єгорова Т., Войтенко З. Синтез нових біс-аддуктів Міхаеля та перегрупованих аддуктів Міхаеля-Дільса-Альдера другого типу у реакції 1-аміноізоіндолу з функціоналізованими малеїнімідами	68
Козел Г., Гетьманчук Ю., Куницька Л., Павлов В., Чуприна М., Давиденко М. Розгалужені карбазолілвмісні олігомери для запису оптичної інформації	72
Філімонова Ю., Овденко В., Колендо О., Кроніковській О. Квантовохімічне дослідження кореляції між полярним фактором ϵ та зарядом на β -атомі вуглецю вільної групи заміщених стиролів	76
Давиденко І. Хімічні засоби впливу на властивості фотоактивних середовищ на основі полікомплексів азобензолу	80

СОДЕРЖАНИЕ

Давиденко М., Кокозей В., Студзинский С., Петрусенко С., Плюта Н. Фотовольтаические свойства пленочного композита на основе поливинилбутирала и гетерометаллического комплекса Cu^{II}/Ca	5
Захарченко Б., Хоменко Д., Дорошук Р., Лампека Р. Исследование строения комплекса палладия (II) на основе 3-(2-пиридил)-5-циклопропил-1,2,4-триазола.....	8
Ващенко А., Хоменко Д., Дорошук Р., Лампека Р. Синтез и исследование уранильного комплекса с дианионом 3,3'-(2,2'-дигидроксифенил)-ди-1,2,4-триазола	11
Казаков-Кравченко А., Хоменко Д., Дорошук Р. Синтез 5-метил-1,2,4-триазол-3-карбоновой кислоты и комплекса меди (II) на ее основе	14
Ковальская Н., Каряка Н., Лицис О., Кулешова О., Хиля О., Слива Т., Амирханов В. Спектральные свойства координационных соединений переходных металлов с гетероциклическими енаминонитрилами	16
Трофимчук А., Андрианова Е., Сирый О. Извлечение микроколичеств металлов из растворов с использованием сорбента последовательно модифицированного полигексаметиленгуанидином и трилоном Б	19
Линник Р. Гуминовые кислоты, адсорбированные на поверхности силикагеля, модифицированного четвертичной аммониевой солью, для извлечения цинка из природных вод.....	23
Стретович В., Смык Н., Линник Р., Запорожец О. 1-(2-тиазолилазо)-2-нафтол как люминесцентный реагент для определения ионов тяжелых металлов.....	28
Трохименко О., Сухан В. Оптимизация каталитической железо(III)-нитрито-тиоцианатной методики определения общего йода в образцах с органической матрицей	31
Трохименко О., Трохименко А., Запорожец О. Твердофазно-спектрофотометрическое определение тиоцианата с использованием перманганата, как окислителя, и пенополиуретана, как сорбента	34
Погребняк О. Спектрофотометрическое определение тиоцианатов N,N,N',N'-тетраэтилбензидином	36
Трофимчук А., Андрианова Е., Сирый Е. Аналитическая форма силикагеля, модифицированного ксиленоловым оранжевым, для определения ванадия(V)	40
Паустовская А., Запорожец О., Полищук К., Коноваленко А. Адсорбционно закреплённая на аэросиле индикаторная система "Zr(IV)-арсеназо I" для определения флуорида в воде, средствах ухода за полостью рта и биоактивных добавках	42
Усенко Н., Котова Н., Иванов М., Головатая Н. Термохимия сплавообразования железа с сурьмой: эксперимент и моделирование.....	48
Веселовская К., Веселовский В., Дюк В., Мисчанчук Б., Беда А., Ищенко Е. Модифицирование активированного угля путем газофазного хлорирования парами CH_2Cl_2	51
Жлуденко М., Захарова Т., Гайдай С., Яцимирский А. Активность Co-Ni нанесенных на терморасширенный графит и SiC катализаторов в реакции CO_2+H_2	54
Грищенко Л. Каталитическая активность модифицированного активированного угля в реакции дегидратации низших насыщенных спиртов.....	57
Лозинский О., Шокол Т., Горбуленко Н., Хиля В. Новый метод синтеза системы 4 <i>H</i> ,10 <i>H</i> -пирано[2,3- <i>f</i>]хромен-4,10-диона	61
Шокол Т., Горбуленко Н., Хиля В. Особенности реакции α -азагетарил-2-гидроксиацетофенонов с хлор ацетилхлоридом.....	63
Кулай И., Мазьер С., Ковтуненко В., Войтенко З. Синтез и структурная характеристика (трилоилстанилтио)(трифенилстанил)метил трифенилстананкарбодитиоата	66
Крикун С., Коршунова О., Левков И., Егорова Т., Войтенко З. Синтез новых бис-аддуктов Михаэля и перегруппированных аддуктов Михаэля-Дильса-Аальдера второго типа в реакции 1-аминоизоиндола с функционализированными малеинимидами.....	68
Козел Г., Гетманчук Ю., Куницкая Л., Павлов В., Чуприна М., Давиденко Н. Разветвленные карбазолилсодержащие олигомеры для записи оптической информации	72
Филимонова Ю., Овденко В., Колендо А., Крониковский О. Квантовохимическое исследование корреляции между полярным фактором ϵ и зарядом на β -атоме углерода винильной группы замещенных стиролов	76
Давиденко И. Химические способы влияния на свойства фотоактивных сред на основе поликомплексов азобензола	80

CONTENTS

Davidenko N., Kokozay V., Studzinsky S., Petrusenko S., Plyuta N. Photovoltaic properties of film composite based on polyvinyl butyral and heterometallic Cu ^{II} /Ca complex.....	5
Zakharchenko B., Khomenko D., Doroshchuk R., Lampeka R. Study of structure coordination compounds palladium (II) based on 3-(2-pyridyl)- 5-cyclopropyl-1,2,4-triazole	8
Vashchenko O., Khomenko D., Doroshchuk R., Lampeka R. Synthesis and study of coordination compounds of uranyl ion with dianion 3,3'-(2,2'-dihydroxyphenyl)-di-1,2,4-triazole	11
Kazakov-Kravchenko O., Khomenko D., Doroshchuk R. Synthesis of 5-methyl-1,2,4-triazole-3-carboxylic acid and its copper (II) complex.....	14
Kovalska N., Kariaka N., Litsis O., Kuleshova O., Khilya O., Slyva T., Amirkhanov V. Spectral properties of transition metal coordination compounds with heterocyclic enamionitriles	16
Trokhymchuk A., Andrianova O., Siryk O. Extraction of trace metals from solutions using sorbent sequentially modified by polyhexamethylene guanidine and Trilon B	19
Linnik R. Humic acid adsorbed onto silica gel surface, modified with a quaternary ammonium salt, for the zinc removal from natural waters	23
Strelovich V., Smyk N., Linnik R., Zaporozhets O. 1-(2-Thiasolylazo)-2-naphthol as a luminescence reagent for heavy metal determination	28
Trokhimenko O., Sukhan V. Optimization of catalytic iron(III)-nitrite-thiocyanate method of determination of total iodine in the samples with an organic matrix	31
Trokhimenko O., Trokhimenko A., Zaporozhets O. Solid phase-spectrophotometric determination of thiocyanate using permanganate as oxidant and polyurethane foam as a sorbent	34
Pogrebnyak O. The spectrophotometric determination of thiocyanate with N,N,N',N'-tetraethylbenzidine	36
Trokhymchuk A., Andrianova O., Siryk O. Analytical form of silica modified by xylenol orange for the determination of vanadium(V).....	40
Paustovska A., Zaporozhets O., Polischuk K., Konovalenko A. Indicator system "Zr(IV)-arsenazo I" immobilized onto aerosil for the determination of fluoride in water, care products for the oral cavity and dietary supplements.....	42
Usenko N., Kotova N., Ivanov M., Golovata N. Thermochemistry of formation of iron and antimony alloys: experiment and modeling.....	48
Veselovska K., Veselovskyi V., Diyuk V., Mischanchuk B., Byeda A., Ishchenko E. Modification of activated carbon by the gas-phase chlorination with CH ₂ Cl ₂ vapor	51
Zhludenko M., Zakharova T., Gayday S., Yatsimirsky A. Activity of Co-Ni catalysts supported by SiC and thermoexfoliated graphite in CO ₂ +H ₂ reaction	54
Grishchenko L. Catalytic activity of the modified activated carbon in the dehydration of simple saturated alcohols.....	57
Lozinski O., Shokol T., Gorbulenko N., Khilya V. A novel method of synthesis of the 4 <i>H</i> ,10 <i>H</i> -pyrano[2,3- <i>f</i>]chromen-4,10-dione system	61
Shokol T., Gorbulenko N., Khilya V. Features of the α-azahetaryl-2-hydroxyacetophenones reaction with chloroacetyl chloride	63
Kulai I., Mazières S., Kovtunenkov V., Voitenko Z. Synthesis and structure characterization of (tritolylstannylthio)(triphenylstannyl)methyl triphenylstannanecarbodithioate	66
Krykun S., Korshunova O., Levkov I., Yegorova T., Voitenko Z. Synthesis of new <i>bis</i> -Michael adducts and rearranged Michael-Diels-Alder adducts of the second type by reaction of 1-aminoisindol with functionalized maleimides.....	68
Kozel G., Getmanchuk Yu., Kunitskaya L., Pavlov V., Chuprina N., Davidenko N. Branched carbazolyl containing oligomers for recording the optical information.....	72
Filimonova Y., Ovdenko V., Kolendo A., Kronikovskiy O. Quantum-chemical investigation of correlation between the polar factor ϵ and the charge on β-carbon atom of the vinyl group in substituted styrenes.....	76
Davidenko I. Chemical techniques of influence on the properties of photoactive media based on azobenzene polycomplexes.....	80

УДК: 541.14; 541.49; 541.64; 535.015

М. Давиденко, д-р фіз.-мат. наук,
В. Кокозей, д-р хім. наук, kokozay@univ.kiev.ua
С. Студзинський, канд. хім. наук,
С. Петрусенко, канд. хім. наук,
Н. Плюта, студ.
КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

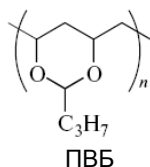
ФОТОВОЛЬТАІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВКОВОГО КОМПЗИТУ НА ОСНОВІ ПОЛІВІНІЛБУТИРАЛЮ ТА ГЕТЕРОМЕТАЛІЧНОГО КОМПЛЕКСУ $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Ca}$

Отримано новий фоточутливий полімерний плівковий композит (ППК) на основі нефотопровідного полівінілбутиралю, що містять гетерометалічний комплекс $[\text{Ca}\{\text{Cu}(\text{HL})_2\}_2(\text{SCN})_2]$ (H_2L – продукт конденсації 3-метоксисалицилового альдегіду та моноетаноламіну). Методом вимірювання потенціалу поверхні за допомогою динамічного зонду досліджено його фотоелектричні властивості. Виявлено, що одержаний композит проявляє фотовольтаїчні властивості при опроміненні в області поглинання комплексу. Максимальна величина електричного потенціалу вільної поверхні ППК при опроміненні світлом білого світлодіода при $I = 60 \text{ Вт/м}^2$ становить близько 60 мВ. При цьому потенціал вільної поверхні ППК стає позитивним по відношенню до потенціалу його опромінюваної поверхні. Зроблено висновок про фотодифузійну природу виявленого фотовольтаїчного ефекту та дірковий характер фотопровідності в такому композиті. Дифузія носіїв заряду може бути викликана виникненням градієнта концентрації рухливих носіїв заряду, яких більше поблизу опромінюваного електроду. Дірковий характер фотопровідності забезпечується більш рухливими позитивно зарядженими носіями (дірками). Обговорено механізм і особливості фотовольтаїчного ефекту в дослідженому плівковому композиті. Отриманий ППК може бути використаний при розробці нових фотовольтаїчних середовищ та реєструючих середовищ для оптичного запису інформації.

Ключові слова: полімерні плівкові композити, гетерометалічні комплекси, фотовольтаїчний ефект, фотогенерація, захоплення носіїв заряду.

Вступ. При створенні фотоелектричних перетворювачів сонячної енергії використовуються одно- і багатошарові, а також гібридні гетероструктури на основі органічних і неорганічних матеріалів [1–7]. Серед останніх великий інтерес представляють матеріали на основі гетерометалічних комплексів [6, 7]. Центрами поглинання світла і фотогенерації носіїв електричного заряду в таких комплексах можуть виступати заряджені металічні центри [6, 7], які здатні при фотозбудженні як приймати, так і віддавати електрон при взаємодії з сусідніми донорами або акцепторами [1, 6, 7]. Транспорт нерівноважних носіїв заряду в таких системах може здійснюватися в часточках комплексів шляхом їх перезарядки [6–8]. Крім того, плівки полімерних композитів (ППК) з гетерометалічними комплексами, становлять інтерес при розробці нових фотовольтаїчних середовищ, а також матеріалів для різноманітних застосувань молекулярної електроніки та фотоніки, оскільки можуть проявляти фотонапівпровідникові та магнітні властивості [6–8]. Продовжуючи вивчати вплив гетерометалічних комплексів на фотоелектричні властивості полімерних композитів ми дослідили фотовольтаїчні властивості ППК на основі полівінілбутиралю і комплексу $[\text{Ca}\{\text{Cu}(\text{HL})_2\}_2(\text{SCN})_2]$ (1).

Об'єкти і методи досліджень. Для приготування ППК використовували нефотопровідний полівінілбутираль (ПВБ), який характеризується хорошими плівкоутворюючими, діелектричними та оптичними властивостями, а також



гетерометалічний комплекс 1.

Зразки готували у вигляді структур з вільною поверхнею ППК: скляна підкладка – ППК, або скляна підкладка – ІТО – ППК (ІТО – електропровідний прозорий шар $\text{SnO}_2:\text{In}_2\text{O}_3$). Концентрація комплексу в ППК становила 33 мас. %. ППК отримували шляхом поливу на скляні підкладки (без, або з шаром ІТО) розчинів у хлористому метилени полімеру без домішок, або полімеру з домішками комплексу 1 з подальшим висушуванням при 80°C в термо-

шафі протягом двох діб. Товщину ППК вимірювали за допомогою інтерференційного мікроскопа МІІ-4. Товщина висушених ППК становила $\approx 2,0\text{--}2,2$ мкм. На рис. 1 показана фотографія ділянки поверхні плівки на основі гетерометалічного комплексу 1, в об'ємі якої сформовані полікристалічні частки комплексу 1 зеленого кольору.

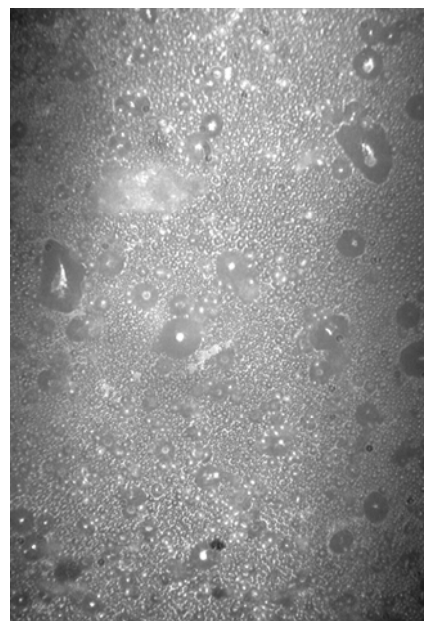


Рис. 1. Фотографія ділянки поверхні (180×260 мкм) плівки ПВБ + 33 мас. % комплексу 1

У приготовлених зразках вимірювали: спектри оптичної густини (D) плівок ППК; величину електричного потенціалу вільної поверхні ППК відносно електроду ІТО (V_{PH}) до опромінення світлом та його зміну під час (t) опромінення з боку прозорого електропровідного шару ІТО, а також після вимкнення світла. Для визначення фотовольтаїчних характеристик у зразках з вільною поверхнею скляна підкладка – ІТО – плівка ППК застосовували метод вимірювання потенціалу поверхні за допомогою динамічного зонда (модифікований метод Кельвіна [9–10]). Вибір такої методики обумовлений тим, що в цьому випадку немає впливу контактної різниці потенціалів, яка виникає в зразках сендвіч-

структури з електродами з різних матеріалів, на фотопроцеси в ППК. Як зонд використовували алюмінієву пластину діаметром 4 мм. Частота коливань зонда становила 4 кГц. Кінетику зміни V_{PH} в зразках з вільною поверхнею ППК реєстрували за допомогою USB-осцилографа VM8020. Для опромінення зразків використовували білий напівпровідниковий світлодіод, інтенсивність (I) випромінювання якого змінювали в діапазоні 15–60 Вт/м². При дослідженні характеристик фотовольтаїчного відгуку V_{PH} в зразках з вільною поверхнею ППК методом Кельвіна опромінення здійснювали в активну область зонда з боку скляної підкладки та прозорого ІТО-електроду [10]. Всі вимірювання проведені при температурі 20°C.

Результати та їх обговорення. У видимій області спектру плівки ПВБ прозорі і не проявляють фотовольтаїчних властивостей. Нормований спектр поглинання у видимій ділянці світла для зразка плівки ПВБ + 33 мас. % комплексу **1** представлено на рис. 2. У зразках скляна підкладка-ІТО-ПВБ + 33 мас. % комплексу **1** виявлений фотовольтаїчний ефект в області поглинання комплексу. На рис. 3 наведено графік залежності величини фотовольтаїчного відгуку V_{PH} від часу t опромінення зразка з вільною поверхнею ППК та після вимкнення світла. Максимальна величина V_{PH} поверхні ППК у зразках при опроміненні світлом білого світлодіода при $I = 60$ Вт/м² становить близько 60 мВ. При цьому вільна поверхня ППК має позитивний знак поверхневого заряду.

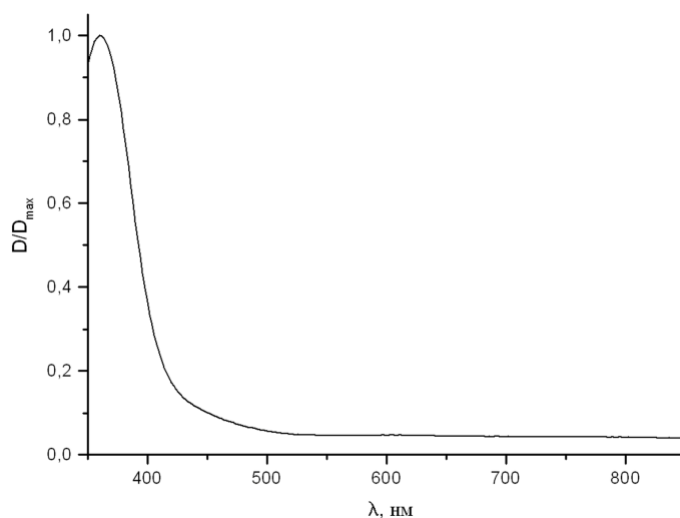


Рис. 2. Нормований спектр оптичного поглинання плівки ПВБ + 33 мас. % комплексу **1**

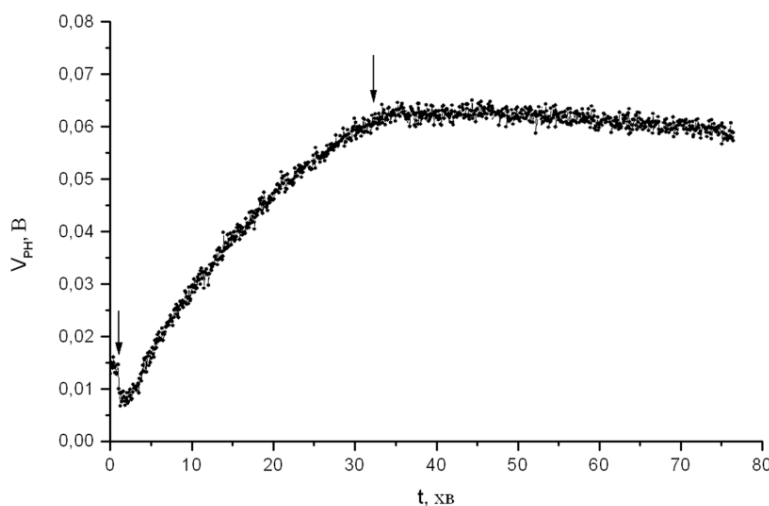


Рис. 3. Графік залежності $V_{PH}(t)$ в зразку з вільною поверхнею ППК ПВБ + 33 мас. % комплексу **1** при його опроміненні світлом білого світлодіода ($I = 60$ Вт/м²) з боку прозорого ІТО-електроду. Момент початку опромінення відповідає часу $t = 1$ хв., моменти початку опромінення та вимкнення опромінення позначені вертикальними стрілками

Для з'ясування причин виникнення фотовольтаїчного ефекту, а також його особливостей в досліджуваних ППК скористаємося модельними уявленнями про фотогенерацію, транспорт та рекомбінацію носіїв заряду в неупорядкованих органічних матеріалах [11–16]. Після збудження світлом комплексу **1** внаслідок внутрішнього фотоэффекту в ППК можуть утворюватися електронно-діркові пари (ЕДП), в результаті дисоціації яких з'являються вільні нерівноважні носії заряду. В результаті дифузії або під впливом зовнішнього електричного поля

ці носії заряду можуть рухатися, наприклад, здійснюючи переходи між сусідніми металічними центрами, або між сусідніми часточками в полімерному зв'язуючому (рис. 1), забезпечуючи таким чином фотопровідність ППК. З дисоціацією ЕДП можуть конкурувати процеси рекомбінації і захоплення фотогенерованих носіїв заряду на енергетичні пастки [11–15].

В проведених експериментах зразки з вільною поверхнею ППК досліджувались в умовах практично нульових внутрішніх електричних полів у об'ємі плівкового

композиту. Поява позитивного електричного заряду на вільній поверхні ППК при опроміненні світлом, вірогідно, пов'язана з дифузією фотогенерованих нерівноважних носіїв заряду в напрямку від опромінюваного контакту ІТО до вільної поверхні ППК. З огляду на це можна припустити, що виявлений фотовольтаїчний ефект має фотодифузійну природу [17–19]. Дифузія носіїв заряду може бути викликана виникненням градієнта концентрації рухливих носіїв заряду, яких більше поблизу опромінюваного електроду (у даному випадку – ІТО). Такий дифузійний механізм виникнення фотовольтаїчного ефекту (ефект Дембера) характерний для фотонапівпровідникових матеріалів, у яких різномірні носії заряду (електрони і дірки), що утворюються при опроміненні, мають різні рухливості [17–19]. У цьому випадку фото-е.р.с. виникає внаслідок градієнту концентрації надлишкових носіїв заряду, який з'являється через неоднорідне поглинання світла в сильнопоглинаючих напівпровідникових плівках. У досліджених ППК в результаті дисоціації ЕДП, фотогенерованих при опроміненні поблизу контакту ІТО, електрони або дірки дифундують в область плівки ППК з меншою концентрацією ЕДП. Як свідчить попередній досвід, у більшості випадків знак фотопотенціалу V_{PH} менш освітленої вільної поверхні ППК (по відношенню до потенціалу опромінюваної поверхні зразка) відповідає знаку найбільш рухливих носіїв заряду в цих ППК [17–18, 20]. Останнє означає, що в досліджених нами зразках більш рухливими є позитивно заряджені носії – дірки, тобто отримані ППК характеризуються дірковим типом провідності. Як можна бачити з рис. 3, до основної позитивної складової фотовольтаїчного відгуку у зразках досліджуваних ППК примішується також інша – швидка негативна (по відношенню до потенціалу ІТО-електроду) компонента фотовідгуку, яка характеризується значно меншою амплітудою, і може бути обумовлена частковою участю інших механізмів формування фотовідгуку, таких, наприклад, як бар'єрний (в приелектродній області) [3, 17, 19]. Але, значно більший позитивний потенціал поверхні ППК при тривалому опроміненні вказує на те, що дифузійний механізм утворення фото-е.р.с. в досліджуваних зразках є основним.

Оскільки сам ПВБ є діелектриком, прозорим і нефотопровідним у видимій області, то можна зробити висновок, що процеси фотозбудження, фотогенерації і транспорту нерівноважних носіїв заряду, відповідальні за прояв фотовольтаїчних властивостей у досліджуваних ППК, мають відбуватися виключно всередині частинки комплексу та між ними.

Доволі повільна кінетика фотовольтаїчного відгуку $V_{PH}(t)$ може бути пов'язана з низькою рухливістю носіїв заряду в частинках комплексу і між ними, а також із захопленням фотогенерованих носіїв на глибокі енергетичні пастки тієї чи іншої природи, які присутні в ППК. На останнє вказує різко асиметричний характер кінетики $V_{PH}(t)$ після початку фотоопромінення та після його припинення [12, 15, 17, 21] (рис. 3), а саме – значно повільніша релаксація V_{PH} в порівнянні з ростом. Оскільки досліджуваний ППК характеризується дірковим типом фотопровідності, то можна вважати, що уповільнений характер кінетики фотовольтаїчного відгуку в зразках з вільною поверхнею ППК визначається захопленням нерівноважних дірок. Внаслідок того, що між окремими частинками комплексу знаходиться зв'язуюче ПВБ з діелектричними властивостями, носії заряду, що утворюються в об'ємі частинки, досягають її межі і для подальшого пересування повинні подолати відстань до

сусідньої частинки. Враховуючи вкрай низьку електропровідність чистого ПВБ можна припустити, що пастки для рухливих носіїв заряду, які ускладнюють транспорт заряду в ППК, можуть виникати, зокрема, на межах частинок комплексу, розділених полімерним зв'язуючим з діелектричними властивостями в об'ємі ППК.

Висновки. Одержано новий фоточутливий ППК на основі ПВБ, що містять гетерометалічний комплекс **1**, та досліджено його фотоелектричні властивості. Встановлено, що такий ППК проявляє фотовольтаїчний ефект. Зроблено висновок про фотодифузійну природу виявленого фотовольтаїчного ефекту і про дірковий характер фотопровідності в такому композиті. Повільний характер кінетики фотовольтаїчного відгуку визначається низькою рухливістю фотогенерованих носіїв заряду в ППК, а також суттєвим впливом процесів захоплення рухомих носіїв заряду на енергетичні пастки. Отриманий ППК може бути використано при розробці нових фотовольтаїчних середовищ. Крім того, враховуючи значні часи наростання і особливо релаксації фотовольтаїчного відгуку, пов'язані з малою рухливістю і суттєвою роллю процесів захоплення фотогенерованих носіїв заряду в композиті, результатом чого є поява довготривалої пам'яті на попереднє опромінення плівки, можливе використання одержаного ППК і як реєструючого середовища для оптичного запису інформації.

Список використаних джерел

1. Allen N.S. (Ed.) Photochemistry and Photophysics of Polymeric Materials. Wiley, 2010. 690 p.
2. Hains A.W., Liang Z., Woodhouse M.A., Gregg B.A. Chemical Reviews, 2010, 11, 6689–6735.
3. Mertens K. Photovoltaics. Fundamentals. Technology and Practice. Wiley, 2014. 294 p.
4. Davidenko N.A., Ishchenko A.A., Korotchenkov O.A., Mokrinskaya E.V., Podolian A.O., Studzinsky S.L., and Tonkopiya L.S. Technical Physics Letters, 2012, 10, 928–931.
5. Nichiporuk O., Kaminski A., Lemiti M., Fave A., Litvinenko S., Skryshevsky V. Thin Solid Films, 2006, 511-512, 248–251.
6. Lei Li, Shu-Yun Niu, Jing Jin, Qin Meng, Yu-Xian Chi, Yong-Heng Xing, Guang-Ning Zhang. J. Solid State Chem., 2011, 5, 1279–1285.
7. Davidenko N.A., Kokozay V.N., Davidenko I.I., Studzinskii S.L., Petrusenko S.R., Stetsyuk O.M. High Energy. Chem., 2014, 4, 266–268.
8. Davidenko N.A., Davidenko I.I., Derevyanko N.A., Ishchenko A.A., Kostenko L.I., Mokrinskaya E.V., Studzinskii S.L., Tonkopiya L.S., Chuprina N.G. High Energy. Chem., 2011, 3, 240–244.
9. Blythe T., Bloor D. Electrical Properties of Polymers. UK, Cambridge: CUP, 2008, 496 p.
10. Studzinsky S.L. Mol. Cryst. Liq. Cryst., 2014, 589, 183–194.
11. Кувшинский Н.Г., Давиденко Н.А., Комко В.М. Физика аморфных молекулярных полупроводников. Киев: Лыбидь, 1994, 176 с.
12. Kuvshinskij N.G., Davidenko N.A., Komko V.M. Physics of amorphous molecular semiconductors. Kiev: Lybid', 1994. 176 p. (in Russian).
13. Brutting W. (Ed.) Physics of Organic Semiconductors. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2012. 657 p.
14. Balzani V. (Ed.) Electron Transfer in Chemistry, 5 Volume Set. Weinheim, New York: Wiley-VCH, 2001. 3992 p.
15. Roundhill D.M. Photochemistry and Photophysics of Metal Complexes. USA, Springer, 2013. 372 p.
16. Pope M. and Swenberg C.E. Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers. Oxford, Oxford University Press, 1999. 1328 p.
17. Davidenko N.A., Dekhtyarenko S.V., Kokozay V.N., Kozinetz A.V., Nesterova O.V., Skryshevsky V.A., Studzinskii S.L., Tretyak O.V., Chigorin E.N. Phys. Solid State, 2010, 6, 1303–1307.
18. Рыбкин С.М. Фотоэлектрические явления в полупроводниках. М.: Физматгиз, 1963, 496 с.
19. Ryvkin S.M. The photo-electric phenomena in semiconductors. Moscow, Fizmatgiz, 1963, 496 p. (in Russian).
20. Gurevich Yu.G., Meriuts A.V. Phys. Lett. A, 2013, 38, 2673–2675.
21. Nabyiyev G.A. Semiconductors, 2009, 7, 892–893.
22. Непорент Б.С. (отв. ред.) Элементарные фотопроцессы в молекулах. М.-Л.: Наука, 1966, 454 с.
23. Neporent B.S. (Ed.) Elementary photoprocess in molecules. Moscow-Leningrad, Nauka, 1966, 454 p. (in Russian).
24. Bube R.H. Photoconductivity of Solids. New-York, London, USA: John Wiley & Sons, 1960, 476 p.

Надійшла до редколегії 23.04.15

Н. Давиденко, д-р физ.-мат. наук, В. Козодей, д-р хим. наук, kokozay@univ.kiev.ua,
С. Студзинский, канд. хим. наук, С. Петрусенко, канд. хим. наук, Н. Плюта, студ.
КНУ имени Тараса Шевченко, Киев

ФОТОВОЛЬТАИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОЧНОГО КОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛБУТИРАЛЯ И ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Ca}$

Получен новый фоточувствительный полимерный пленочный композит (ППК) на основе нефотопроводящего поливинилбутираля, содержащий гетерометаллический комплекс $[\text{Ca}\{\text{Cu}(\text{HL})_2\}_2(\text{SCN})_2]$ (H_2L – продукт конденсации 3-метоксисалицилового альдегида и моноэтаноламина). Методом измерения потенциала поверхности с помощью динамического зонда исследованы его фотоэлектрические свойства. Обнаружено, что полученный композит проявляет фотовольтаические свойства при облучении в области поглощения комплекса. Максимальная величина электрического потенциала свободной поверхности ППК при облучении светом белого светодиода при $I = 60 \text{ Вт/м}^2$ составляет около 60 мВ. При этом потенциал свободной поверхности становится положительным по отношению к потенциалу его облучаемой поверхности. Сделано вывод о фотодиффузионной природе обнаруженного фотовольтаического эффекта и дырочном характере фотопроводимости в таком ППК. Диффузия носителей заряда может быть вызвана возникновением градиента концентрации подвижных носителей заряда, которых больше вблизи облучаемого электрода. Дырочный характер фотопроводимости обеспечивается более подвижными положительно заряженными носителями (дырками). Обсуждены механизм и особенности фотовольтаического эффекта в исследованном пленочном композите. Полученный ППК может быть использован при разработке фотовольтаических сред и регистрирующих сред для оптической записи информации.

Ключевые слова: полимерные пленочные композиты, гетерометаллические комплексы, фотовольтаический эффект, фотогенерация, захват носителей заряда.

N. Davidenko, Dr. Sci., V. Kokozay, Dr. Sci., kokozay@univ.kiev.ua,
S. Studzinsky, PhD, S. Petrusenko, PhD, N. Plyuta, stud.
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

PHOTOVOLTAIC PROPERTIES OF FILM COMPOSITE BASED ON POLYVINYL BUTYRAL AND HETEROMETALLIC $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Ca}$ COMPLEX

The novel photosensitive polymeric film composite (PFC) based on non-photoconducting polyvinyl butyral with heterometallic complex $[\text{Ca}\{\text{Cu}(\text{HL})_2\}_2(\text{SCN})_2]$ (H_2L – a condensation product of 3-methoxysalicylaldehyde and monoethanolamine) has been prepared. Its photoelectric properties have been investigated by the dynamic probe (Kelvin probe) method of surface potential measurement. It was shown, that the obtained composite exhibits photovoltaic properties under illumination by light from the complex absorption region. The maximal electric potential value of the PFC free surface under sample illumination by white light-emitting diode irradiation ($I = 60 \text{ W/m}^2$) is nearly 60 mV. In the same conditions the potential of the non-illuminated free surface of PFC becomes positive with respect to illuminated PFC surface. The photodiffusion nature of the observed photovoltaic effect as well as the p-type (hole-type) photoconductivity character of such composites were established. The charge carriers diffusion is caused by the concentration gradient of the mobile charge carriers, which amount is larger in the proximity of the illuminated electrode. The hole-type character of photoconductivity is provided by the more mobile positive charged carriers (holes). The mechanism and features of the photovoltaic effect in the investigated film composite are discussed. The obtained PFC can be used in the development of novel photovoltaic media and registering media for optical information recording.

Keywords: polymer film composites, heterometallic complexes, photovoltaic effect, photogeneration, charge carriers trapping.

УДК 546.98+547.792+543.429.23

Б. Захарченко, студ.,
Д. Хоменко, канд. хим. наук,
Р. Дорошук, канд. хим. наук,
Р. Лампека, д-р хим. наук, roslamp@gmail.com
КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

ДОСЛІДЖЕННЯ БУДОВИ КОМПЛЕКСУ ПАЛАДІЮ(II) НА ОСНОВІ 3-(2-ПІРИДИЛ)-5-ЦИКЛОПРОПІЛ-1,2,4-ТРИАЗОЛУ

Синтезовано новий ліганд 3-(2-піридил)-5-циклопропіл-1,2,4-триазол (HL) та комплекс паладію(II) складу $\text{Pd}(\text{HL})\text{Cl}_2$ на його основі. Молекулярна та кристалічна будова комплексу була встановлена методом РСТА. Будову отриманого комплексу в розчині було досліджено за допомогою електронної, ІЧ- та ЯМР-спектроскопії.

Ключові слова: 1,2,4-триазол, ЯМР-спектроскопія, паладій.

Вступ. Дослідженню триазолвмісних сполук присвячено значна кількість статей і оглядів [1–5]. Використання лігандних систем на основі 1,2,4-триазолу викликає значний інтерес з точки зору координаційної хімії, оскільки шляхом відносно простих хімічних перетворень можна варіювати замісники в будь-якому положенні азолу. Наявність у самому циклі 1,2,4-триазолу трьох донорних центрів створює додаткові передумови для цілеспрямованого синтезу комплексів з бажаною будовою та властивостями. Крім того депротонування триазольного кільця дає змогу ліганду виступати в якості зарядженого бідентатного, або навіть тридентатного ліганду, що підвищує стабільність координаційних сполук, що утворюються.

1,2,4-Триазолвмісні координаційні сполуки паладію(II) проявляють цікаві фотохімічні та фотофізичні властивості, можливе також їх використання як катализаторів різних хімічних реакцій [6–8].

В даній роботі описано синтез, результати досліджень будови та спектральних властивостей комплексу складу $\text{Pd}(\text{HL})\text{Cl}_2$, де HL – 3-(2-піридил)-5-циклопропіл-1,2,4-триазол. Ліганд такого класу здатен до хелатоут-

ворення, що сприяє підвищенню стійкості відповідних комплексів [9–11].

Об'єкти і методи досліджень. 3-(2-піридил)-5-циклопропіл-1,2,4-триазол. В 100 мл метилового спирту розчиняють 15,52 г (0,115 моль) гідрохлориду імідоестеру циклопропанкарбонОВОЇ кислоти (2), додають при перемішуванні еквімолярну кількість триетиламіну. До отриманого розчину додають 13,6 г (0,1 моль) гідразиду піколінової кислоти (1) та кип'ятять зі зворотнім холодильником протягом 5 год. Практично відразу після розчинення всієї кількості гідразиду спостерігається утворення осаду білого кольору, що є продуктом ацилювання гідразиду піколінової кислоти імідоестером (3). Осад відфільтровують, промивають метиловим спиртом та сушать на повітрі. Отриманий адукт розплавляють. Плав представляє собою чистий продукт (4) масою $m=17,8 \text{ г}$, вихід 87%. Теоретично розраховано для $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_4$, % : C, 64,50; H, 5,41; N, 30,09. Знайдено, % : C, 64,62; H, 5,38; N, 30,01.

Синтез $\text{Pd}(\text{HL})\text{Cl}_2$. Розчин ліганду HL (0,186 г, 1 ммоль) в 5 мл CH_3CN приливають до розчину

$\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ (0,259 г, 1 ммоль) в 5 мл CH_3CN . Одержаний темно-жовтий розчин залишають при кімнатній температурі на одну добу. Оранжевий осад, що утворився, відфільтровують та сушать на повітрі. Вихід комплексу складу $\text{Pd}(\text{HL})\text{Cl}_2$ (**5**) становить 70%. Теоретично розраховано для $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{Cl}_2\text{Pd}$, %: C, 33,04; H, 2,77; N, 15,44. Знайдено, %: C, 32,36; H, 2,89; N, 15,18.

Кристалічний матеріал для рентгено-структурного аналізу отримують перекристалізацією $\text{Pd}(\text{HL})\text{Cl}_2$ із диметилсульфоксиду (DMSO). Під час перекристалізації до складу комплексної сполуки додатково входить одна молекула розчинника.

ЯМР-спектри отриманих сполук були виміряні на приладі "Mercury 400" фірми "Varian" при кімнатній температурі. Як розчинник був використаний DMSO-d_6 .

ІЧ-спектроскопічне дослідження синтезованих сполук проводилося на приладі "Spektrum BX Perkin Elmer" в діапазоні від 400 до 4000 cm^{-1} у таблетках KBr.

Рентгеноструктурне дослідження монокристалів $\text{Pd}(\text{HL})\text{Cl}_2$ проведено при температурі 293 К на дифрактометрі Bruker Apex II CCD. При зйомці структури комплексу використовували $\text{MoK}\alpha$ -лінії (довжина хвилі

0,71073 Å). Структура сполуки вирішена прямим методом і уточнена повноматричним МНК в анізотропному наближенні для всіх неводородних атомів з використанням програмного забезпечення CRYSTALS. Близько 50% атомів водню локалізовані з різницевого синтезу Фуруе, решта задавалися геометрично [12–15].

Елементний аналіз синтезованих сполук був виконаний на CHN-аналізаторі фірми "Carlo Erba".

Електронні спектри поглинання (ЕСП) розчинів сполук в CH_2Cl_2 з концентрацією $C=1 \cdot 10^{-5}$ моль/л записано в діапазоні від 200 до 1000 нм при кімнатній температурі на приладі Cary 50 "Varian".

Результати та їх обговорення. 3-(2-піридил)-5-циклопропіл-1,2,4-триазол було синтезовано за наведеною схемою (рис. 1). Реакція базується на ацилюванні гідразиду імідоестером з подальшою внутрішньо молекулярною циклізацією отриманого продукту в триазол (**4**).

На відміну від спектру **HL** ІЧ-спектр комплексу $\text{Pd}(\text{HL})\text{Cl}_2$ містить вузьку смугу поглинання валентних коливань $\nu(\text{N-H})$ триазольного фрагменту при 3390 cm^{-1} , що може бути наслідком стабілізації певної таутомерної форми ліганду у комплексній сполуці (рис. 2).

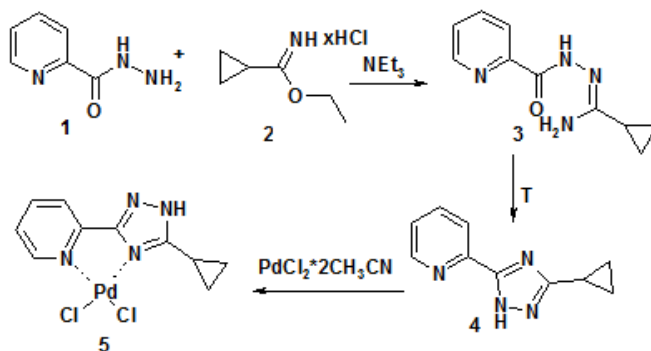


Рис. 1. Схема синтезу ліганду HL та комплексу $\text{Pd}(\text{HL})\text{Cl}_2$ на його основі

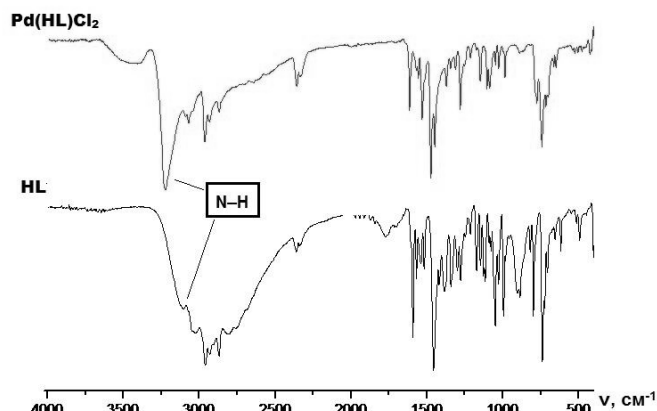


Рис. 2. Фрагмент ІЧ-спектрів ліганду HL та комплексу $\text{Pd}(\text{HL})\text{Cl}_2$

Висновок, що зроблений на підставі даних ІЧ-спектроскопії, добре узгоджується з результатами спектрів ПМР. Так, у ^1H ЯМР-спектрі $\text{Pd}(\text{HL})\text{Cl}_2$ відсутнє подвоєння сигналів протонів триазольного фрагменту в порівнянні із спектром "вільного" ліганду, що свідчить про стабілізацію певної таутомерної форми триазолу за рахунок комплексоутворення. Внаслідок комплексоутворення протони піридинового та триазольного фрагментів зазнають слабкопольного зсуву (табл.1), що є результатом зменшення електронної густини у відповідних гетероциклах.

Аналіз електронних спектрів поглинання показав, що комплексоутворення приводить до зміни максимуму оптичної густини в порівнянні із некоординованим лігандом та появи другого максимуму в довгохвильовій

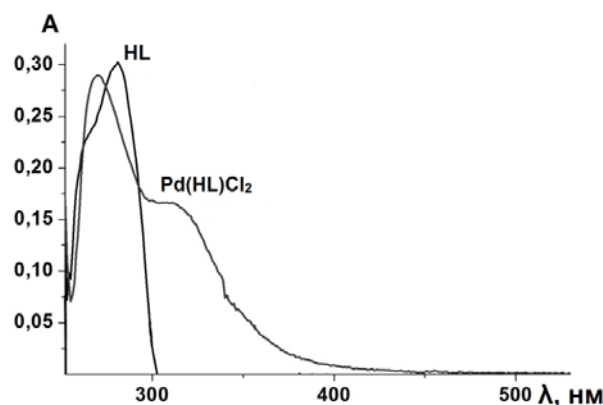
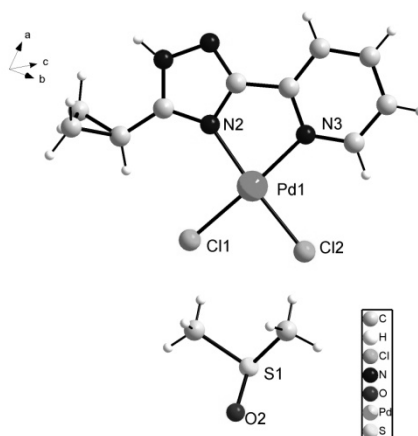
області спектрів поглинання (рис. 3). В спектрі ліганду спостерігається інтенсивна смуга при $\lambda=270\text{ nm}$ із значенням коефіцієнту $\epsilon^{270}=2,9 \cdot 10^4$, яку можна віднести до внутрішньолігандних $\pi-\pi^*$ -переходів. В спектрі комплексу $\text{Pd}(\text{HL})\text{Cl}_2$ смугу в області $\lambda=312\text{ nm}$ ($\epsilon^{312}=1,7 \cdot 10^4$) відносять до смуги дозволених d-d-переходів паладію (II) в плоскочватратному оточенні.

Рентгеноструктурний аналіз підтвердив входження до складу комплексу при перекристалізації однієї молекули DMSO (рис. 4). Координаційне оточення паладію в комплексі утворене двома атомами хлору і двома атомами азоту піридинового і триазольного циклів ліганду, координованого бідентатно-хелатно з утворенням п'ятичленного металоциклу. Відстані Pd-N складають 2,057(3) та 2,030(6) Å, а кут $\text{NPdN} = 81,08^\circ$.

Таблиця 1

Хімічні зсуви протонів (груп протонів) в ПМР-спектрах сполук HL та Pd(HL)Cl₂, м.ч.*

	1	2	3	4	5	6	7,8
HL	8,69	7,59	8,09	8,11	14,3; 13,8	2,09	1,72; 1,49
Pd(HL)Cl ₂	9,02	7,71	8,11	8,12	15,1	2,81	1,72; 1,51

*Спектри виміряно в DMSO-d₆.Рис. 3. Електронні спектри поглинання комплексу Pd(HL)Cl₂ та HLРис. 4. Молекулярна будова Pd(HL)Cl₂·DMSO

Висновки. Синтезовано новий ліганд 3-(2-піридил)-5-циклопропіл-1,2,4-триазол (HL) та координаційна сполука паладію(II) на його основі – Pd(HL)Cl₂. Молекулярна будова комплексу встановлена методом РСТА. Знайдено, що після перекристалізації молекула диметилсульфоксиду утворює асоціат із комплексом Pd(HL)Cl₂. Будова отриманого комплексу зберігається в розчині, що було показано за допомогою ЯМР-спектроскопії.

Список використаних джерел

1. Tsuji J. Palladium reagents and catalysts: Innovations in organic synthesis. Wiley & Sons: Chichester, New York, 1995, 574 p.
2. Gaccioli F., Franchi-Gazzola R., Lanfranchi M., Marchiò L., Metta G., Pellinghelli M.A., Tardito S., Tegoni M. J. Inorg. Biochem., 2005, 99, 1573–1584.
3. Lipinsky C.A., LaMattina J.L., Oates P.J. J. Med. Chem., 1986, 29, 2154–2163.
4. Ainsworth C., Reuben G.J. J. Amer. Chem. Soc., 1954, 76, 5651–5654.
5. Джоуль Дж., Миллс К. Химия гетероциклических соединений. М.: Мир, 2004, 728 с.
6. Joule J.A., Mills K. Chemistry of heterocycles compounds. Moscow: Mir, 2004, 728 p. (In Russian)
7. Klingele M.H., Brooker S. Coord. Chem. Rev., 2003, 241, 119–132.
8. Haasnoot J.G. Coord. Chem. Rev., 2000, 200–202, 131–185.
9. Aromi G., Barrios L.A., Roubeau O., Gamez P. Coord. Chem. Rev., 2011, 255, 485–546.
10. Хоменко Д.Н., Дорошук Р.А., Лампека Р.Д. Укр. хим. журнал, 2009, 75(7), 30–34.
11. Khomenko D.N., Doroschuk R.A., Lampeka R.D. Ukrainkii khimicheskii zhurnal, 2009, 75(7), 30–34.
12. Хоменко Д.Н., Дорошук Р.А., Лампека Р.Д. Укр. хим. журнал, 2012, 78(3), 45–49.
13. Khomenko D.N., Doroschuk R.A., Lampeka R.D. Ukrainkii khimicheskii zhurnal, 2012, 78(3), 45–49.
14. Захарченко Б., Хоменко Д., Дорошук Р. Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка. Хімія, 2013, 1(49), 21–23.
15. Zakharchenko B., Khomenko D., Doroschuk R. Visnyk Kyivs'koho natsional'noho universytetu imeni Tarasa Shevchenka. Khimii, 2013, 1(49), 21–23.
16. Kuleshova L.N., Zorkii P.M. Acta Crystallogr. B, 1981, 37(7), 1363–1366.
17. Bertolasi V., Gilli P., Ferreti V., Gilli G. Acta Crystallogr. B, 1995, 51(3), 1004–1015.
18. Sheldrick G.M. SADABS: Program for scaling and correction of area detector data, University of Gottingen, Germany, 1996.
19. Watkin D.J., Prout C.K., Carruthers J.R., Betteridge P.W. CRYSTALS, Issue 10. Oxford: Chemical Crystallography Laboratory, University of Oxford, 1996.
20. Carruthers J.R., Watkin D.J. Acta Crystallogr. A, 1979, 35(3), 698–699.

Надійшла до редколегії 08.04.15

Б. Захарченко, студ., Д. Хоменко, канд. хим. наук,
Р. Дорошук, канд. хим. наук, Р. Лампека, д-р хим. наук, rostlamp@gmail.com
КНУ им. Тараса Шевченко

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ КОМПЛЕКСА ПАЛЛАДИЯ (II) НА ОСНОВЕ 3-(2-ПИРИДИЛ)-5-ЦИКЛОПРОПИЛ-1,2,4-ТРИАЗОЛА

Статья посвящена синтезу, исследованию строения и свойств нового координационного соединения палладия (II) с лигандом на основе 3-(2-пиридил)-1,2,4-триазола. Полученные соединения охарактеризованы с помощью СНН-анализа, ИК-и ПМР-спектроскопии. Строение $Pd(HL)Cl_2$ было доказано методами РСА и 1H -ЯМР. Исследования показали, что при координации происходит смещение сигналов всех протонов в слабое поле по сравнению с положением сигналов протонов в спектре "свободного" лиганда. Найдено, что после перекристаллизации, молекула диметилсульфоксида образует ассоциат с комплексом $Pd(HL)Cl_2$.

Ключевые слова: 1,2,4-триазол, ПМР-спектроскопия, палладий.

B. Zakharchenko, student, D. Khomenko, PhD,
R. Doroschuk, PhD, R. Lampeka, Dr. Sci., rostlamp@gmail.com
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

STUDY OF STRUCTURE COORDINATION COMPOUNDS PALLADIUM (II) BASED ON 3-(2-PYRIDYL)-5-CYCLOPROPYL-1,2,4-TRIAZOLE

This article describes synthesis and characterization of novel ligand, 3-(2-pyridyl)-5-cyclopropyl-1,2,4-triazole (HL) and palladium(II) complex, $Pd(HL)Cl_2$. The crystal and molecular structure of the complex was determined by X-ray diffraction analysis. Both compounds were characterized by means of UV-VIS, IR- and 1H NMR-spectroscopy.

The synthesis of ligand (HL) based on thermal cyclization of amidrazons obtained by acylation of hydrazides with imidoesters. One of the features of 1,2,4-triazoles is that they can exist in three tautomeric forms. As a result we observe doubling and tripling of signals of protons in NMR-spectra of the corresponding compounds.

On the basis of obtained ligand we synthesized coordination compound in the metal to ligand molar ratio 1 to 1 $Pd(HL)Cl_2$: $PdCl_2 \times 2CH_3CN + HL \Rightarrow Pd(HL)Cl_2$

Added to NMR-spectra of obtained complex, compared with non coordinated ligand there is no doubling of signal of the N-H triazole proton, which is explained by stabilization of some conformation by chelation. It is necessary to highlight that after complexation protons of pyridine and triazole fragments undergo low-field shift because of decrease in electron density in the corresponding heterocyclic. The results of NMR-spectra were confirmed by the results of X-ray analysis.

It became known, that complexation process leads to increase of optical density and appearance of second maximum in a long-wave area in absorption-spectra.

Key words: 1,2,4-triazole, NMR-spectroscopy, palladium.

УДК 541.49+546.791.6-381+547.792.4

О. Ващенко, асп.,
Д. Хоменко, канд. хим. наук,
Р. Дорошук, канд. хим. наук,
Р. Лампека, д-р хим. наук, rostlamp@gmail.com
КНУ імені Тараса Шевченка

СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ УРАНІЛЬНОГО КОМПЛЕКСУ З ДІАНІОНОМ 3,3'-(2,2'-ДИГІДРОКСИФЕНІЛ)-ДИ-1,2,4-ТРИАЗОЛУ

Синтезовано новий ліганд 3,3'-(2,2'-дигідроксифеніл)-ди-1,2,4-триазол (H_4L), на основі якого отримано комплекс з ураніліоном складу $UO_2(H_4L)$. Отримані сполуки були проаналізовані за допомогою ЯМР спектроскопії. Молекулярна та кристалічна будова комплексу була підтверджена методом РСА.

Ключові слова: 1,2,4-триазол, ПМР-спектроскопія, ураніл-іон, рентгеноструктурний аналіз.

Вступ. Важливим напрямком розвитку хімії урану є розробка нових методик виділення його з сумішей, що є головною проблемою переробки відходів ядерної енергетики [1, 2]. Використання полідентатних гідрофобних лігандів дозволяє екстрагувати ураніл-йон з водних розчинів у органічну фазу [3]. Відповідні ліганди також можуть бути закріплені на поверхні адсорбенту, осаджуючи на ній йони уранілу [4]. Дослідження люмінесцентних [5, 6] властивостей сполук уранілу дозволяє розроблювати на їх основі нові методи якісного і кількісного аналізу вмісту урану в розчинах. Також є публікації, в яких доповідається про можливість використанні комплексів уранілу в якості каталізаторів [7, 8] та як адсорбенти, селективні до іонів літію [9].

Об'єкти та методи дослідження. У якості вихідних речовин для отримання ліганду та комплексу було використано імідоестер саліцилової кислоти, дігразид саліцилової та дігразид малінової кислот, які отримані за раніше описаними методиками [10–12], нітрат уранілу $(UO_2)(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ (ч.д.а), та розчинники, що були очищені за відомими підходами [13].

Синтез 3,3'-(2,2'-дигідроксифеніл)-ди-1,2,4-триазолу (H_4L). В колбу на 100 мл помістили 6,06 г (0,0325 моль) імідоестеру саліцилової кислоти, прилили 50 мл метанолу та 5,25 мл (0,0374 моль) триетиламіну. Після повного розчи-

нення імідоестеру до розчину присипали 2,14 г (0,0163 ммоль) дігразиду малінової кислоти. Утворену суміш кип'ятили 18 год. та після її охолодження утворений осад відфільтрували, промивали 3 рази метанолом (по 10 мл) та висушували. Маса H_4L : 3,74 г, вихід: 86,18%. Розраховано для $C_{17}H_{14}N_6O_2U$ (%): С, 61,07; Н, 4,22; N, 25,14. Знайдено: С, 61,23; Н, 4,19; N, 24,98.

Синтез $[UO_2(H_2L)(CH_3OH)] \cdot 3DMF$. В круглодонну колбу ємністю 50 мл засипали 0,1 г (0,0023 моль) $(UO_2)(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ і 0,07 г (0,0023 моль) H_4L , залили 30 мл метанолу. Реакційну суміш кип'ятили 30 хвилин (до повного розчинення реагентів) та відфільтрували гарячим, щоб очистити розчин від механічних домішок. Колір розчину змінюється з жовтого на помаранчево-червоний. З часом метанол випаровується і починають випадати оранжеві кристали, які відфільтрували, двічі промивали метанолом та висушували до постійної маси. Вихід 68%. Розраховано для $C_{18}H_{16}N_6O_5U$ (%): С, 34,08; Н, 2,54; N, 13,25. Знайдено: С, 31,81; Н, 2,54; N, 13,03.

Зразки монокристалів $[UO_2(H_2L)(DMF)] \cdot 3DMF$ для рентгеноструктурного аналізу були отримані шляхом перекристалізації $[UO_2(H_2L)(CH_3OH)]$ з мінімальної кількості диметилформаміду.

ПМР-спектри отриманих сполук були записані на приладі "Mercury 400" фірми Varian при кімнатній тем-

пературі. Як розчинник був використаний DMSO-d₆. ІЧ-спектри синтезованих сполук в області 400–4000 см⁻¹ були записані на приладі Spektrum BX Perkin Elmer (таблетки KBr). Експериментальний матеріал для розшифровки кристалічної структури було отримано на автодифрактометрі Bruker Apex II CCD. Усі розрахунки виконані за програмою SHELX [14,15].

Результати та їх обговорення. При проходженні процесу комплексоутворення відбувається депротонування гідроксильних груп оксифенільного кільця, оскільки у ПМР-спектрі комплексу їх сигнали зникають (рис. 1). Утворення координаційних зв'язків з ураніл-йонем призводить також до перерозподілу електронної густини в молекулі ліганду. Так, сигнал протону триазо-

льного кільця зсувається, в порівнянні з некоординованим лігандом, та зазнає зміщення на 0,83 м.д. у слабе поле. Це може свідчити про зменшення на ньому електронної густини та стабілізацію таутомерної форми, де атом гідрогену зв'язаний з атомом N1. Слабкопольного зсуву зазнають також протони Н² і Н⁴, що пов'язано з перенесенням електронної густини з бензольного циклу на ураніл-йон. При цьому найменшого впливу ураніл-йону зазнає Н³, який також за рахунок мезомерного ефекту депротонованої гідроксильної групи зазнає зсуву 0,34 м.д. в сильне поле (табл. 1). Також у спектрі комплексу присутні сигнали від протонів молекул диметилформаміду (при 2,74 і 2,89 від метильних груп, та при 7,96 м.д. від протону біля карбонільної групи).

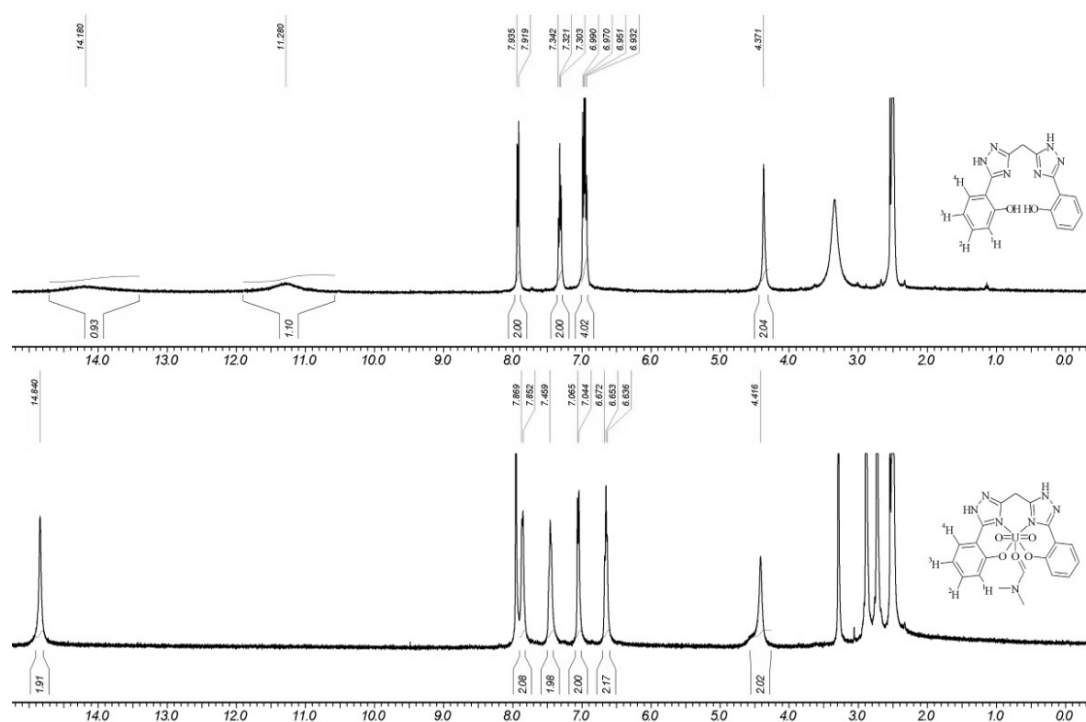


Рис. 1. ПМР-спектри H₄L та його комплексу з ураніл-йонем [UO₂(H₂L)(DMF)]·3DMF

Таблиця 1

Хімічні зсуви протонів (груп протонів), м.д.*

Сполука	ОН	Н ¹	Н ²	Н ³	Н ⁴	NH	CH ₂
H ₄ L	11,27	7,91	7,39	6,99	7,00	14,18	4,32
[UO ₂ (H ₂ L)(DMF)]·3DMF	-	7,87	7,46	6,65	7,04	14,84	4,42

* записано в DMSO-d₆

Рентгеноструктурне дослідження [UO₂(H₂L)(DMF)]·3DMF показало, що ураніл-йон має пентагонально-біпірамідальну геометрію координаційного оточення (рис. 2). Донорні атоми оксигену і нітрогену ліганду та диметилформаміду знаходяться в одній площині, кути між ними становлять 70–74° (табл. 2), атоми оксигену уранілу займають вершини піраміди. Атоми оксигену гідроксифенільних груп знаходяться

на відстані 2,228 Å, на трохи більшій відстані розташовується оксиген координованої молекули розчинника. Атоми нітрогену триазольних груп зв'язані з ураніл-йонем значно слабше, і знаходяться на відстані 2,56 Å. Більш короткий зв'язок між депротонованими оксигенами фенольних груп та йоном уранілу можна пояснити за рахунок утворення між ними ковалентних зв'язків.

Таблиця 2

Основні довжини зв'язків (Å) та кути (°) в структурі комплексу [UO₂(H₂L)(DMF)]·3DMF

U-O1	1,782	O1-U-O3	178,85	O3-U-N10	91,89
U-O3	1,791	O1-U-O13	91,58	O13-U-N10	140,82
U-O13	2,228	O3-U-O13	89,46	O2-U-N10	69,64
U-O2	2,291	O1-U-O2	93,03	O11-U-N10	143,20
U-O11	2,424	O3-U-O2	86,31	O1-U-N14	86,48
U-N10	2,558	O13-U-O2	149,44	O3-U-N14	93,42
U-N14	2,563	O1-U-O11	89,41	O13-U-N14	70,26
		O3-U-O11	91,32	O2-U-N14	140,18
		O13-U-O11	75,85	O11-U-N14	145,71
		O2-U-O11	74,01	N10-U-N14	70,57
		O1-U-N10	86,99		

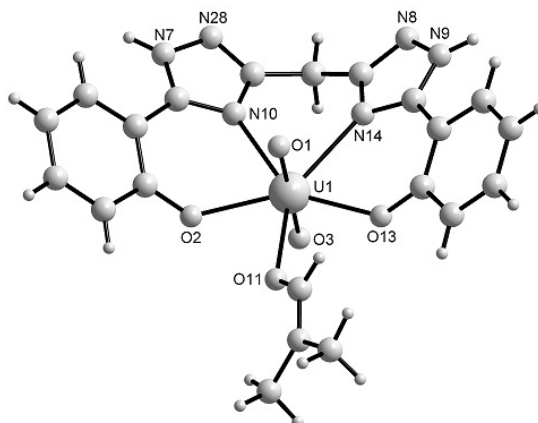


Рис. 2. Будова комплексу $[UO_2(H_2L)(DMF)] \cdot 3DMF$

Хоча і всі донорні атоми знаходяться в одній площині, сама молекула ліганду не є плоскою. Метиленова ланка, що з'єднує два триазольні цикли, знаходиться на висоті 1 Å над площиною координаційних зв'язків. Самі ж триазольні групи знаходяться під кутом 135,9° одна до одної. Триазольна і оксифенільна групи знаходяться під кутом 21,5°.

Стабілізація кристалічної ґратки відбувається за рахунок утворення сильних направлених водневих зв'язків між протоном триазольної групи та киснем оксифенільної, відстань між ними становить 1,92 Å. Також окрім координованої молекули розчинника у структурі на формульну одиницю речовини відповідає ще три молекули диметилформаміду, які знаходяться в порожнинах кристалічної решітки.

Список використаних джерел

1. Barber P. S., Rogers R. D. RSC Advances, 2012, 2, 8526–8530.
2. Gorden A.E.V., DeVore M.A., Maynard B. A. Inorg. Chem., 2013, 52 (7), 3445–3458.
3. Riisö A., Väisänen A., Sillanpää R. Inorg. Chem., 2013, 52 (15), 8591–8600.

4. Sather A.C., Berryman O.B., Rebek J. Jr. Chem. Sci., 2013, 4, 3601–3605.
5. Thangavelu S.G., Andrews M.B., Pope S.J.A., Cahill C.L. Inorg. Chem., 2013, 52, 2060–2069.
6. Kuntic V.S., Malesev D.L., Radovic Z.V., Kosanic M.M. J. Agri. Food Chem., 1998, 46, 5139–5142.
7. Camp C., Andrez J., Pecaut J., Mazzanti M. Inorg. Chem., 2013, 52, 7078–7086.
8. Takao K., Kato M., Takao S. Inorg. Chem., 2010, 49, 2349–2359.
9. Cametti M., Ilander L., Rissanen K. Inorg. Chem., 2009, 48, 8632–8637.
10. Органикум: Т. 2. М.: Мир, 1992, 474 с.
Organikum. Vol. 2. Moscow: Mir, 474 p. (in Russian).
11. Volovel'skii L.N., Knorozova G.V. Russ. J. Gen. Chem., 1964, 34, 343–347.
12. Stoss P. Chem. Ber., 1978, 111, 314–319.
13. Титце Л., Айхер Т. Препаративная органическая химия. Реакции и синтезы в практикуме органической химии и научно-исследовательской лаборатории. М.: Мир, 1999, 704 с.
Titce L., Ajher T. Preparative organic chemistry. Reactions and Synthesis inorganic Chemistry and Research Laboratory. Moscow, Mir, 1999, 704 p. (in Russian).
14. Sheldrick G.M. SADABS: Program for scaling and correction of area detector data, University of Gottingen, Germany, 1996.
15. Carruthers J.R., Watkin D.J. Acta Crystallogr. A, 1979, 35, 698–699.

Надійшла до редколегії 18.02.15

А. Ващенко, асп., Д. Хоменко, канд. хим. наук,
Р. Дорошук, канд. хим. наук, Р. Лампека д-р хим. наук, rostlamp@gmail.com
КНУ им. Тараса Шевченко. Киев

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ УРАНИЛЬНОГО КОМПЛЕКСА С ДИАНИОНОМ 3,3'-(2,2'-ДИГИДРОКСИФЕНИЛ)-ДИ-1,2,4-ТРИАЗОЛА

Синтезирован новый лиганд 3,3'-(2,2'-дигидроксифенил)-ди-1,2,4-триазол (H_4L), на основе которого получено комплекс с уранилием состава $UO_2(H_2L)$. Полученные соединения были проанализированы с помощью ЯМР спектроскопии. Молекулярное и кристаллическое строение комплекса было подтверждено методом РСА.

Ключевые слова: 1,2,4-триазол, ПМР-спектроскопия, уранил-ион, рентгеноструктурный анализ.

O. Vashchenko, PhD-Student, D. Khomenko, PhD,
R. Doroshchuk, PhD, R. Lampeka, Dr. Sci., rostlamp@gmail.com
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

**SYNTHESIS AND STUDY OF COORDINATION COMPOUNDS OF URANYL ION WITH DIANION
3,3'-(2,2'-DYHYDROXYPHENYL)-DI-1,2,4-TRIAZOLE**

Synthesis and design of new ligands are very important for selective uranium extraction from nuclear waste and for the determination of its microquantities. For this reason, we synthesized 3,3'-(2,2'-dihydroxyphenyl)-di-1,2,4-triazole (H_4L), as a model of 1,2,4-triazole containing ligands eligible for practical use, and coordination compound $UO_2(H_2L)Solv$ as well.

3,3'-(2,2'-dihydroxyphenyl)-di-1,2,4-triazole was obtained by acylation of malonic acid hydrazide with salicylic acid iminoester in methanol solution and following intermolecular cyclization of the acylamidrazone. Obtained ligand formed neutral coordination compound with uranyl ion $\text{UO}_2(\text{H}_2\text{L})\text{Solv}$ in metal to ligand molar ratio $\text{M:L} = 1:1$.

Crystal and molecular structure of the $\text{UO}_2(\text{H}_2\text{L})\text{Solv}$ was determined by X-ray diffraction analysis. It was found that equatorial position of uranium are occupied by tetradentate coordinated ligand and one molecule of DMF. Coordination polyhedron of uranyl is a pentagonal bipyramid. Ligand comprised in complex as dianion (H_2L^{2-}) due to deprotonation of hydroxy groups, while triazole rings remain in acidic form. Angle between planes of the phenyl and triazole rings is 21.5° , and angle between triazole heterocycles planes are 137° . The investigation of complex in solution was provided by means of NMR spectroscopy. Low-field shift of signals of protons H^1 , H^2 , H^4 and hydrogen of triazole, strong-field shift of signal proton H^3 in NMR spectra shows that $\text{UO}_2(\text{H}_2\text{L})$ is stable in dimethylsulfoxide solution.

Keywords: 1,2,4-triazole, NMR-spectroscopy, uranyl ion, X-ray diffraction.

УДК 541.49+546.56+547,792

О. Казаков-Кравченко, студ., teatr.92@mail.ru,
Д. Хоменко, канд. хім. наук,
Р. Дорошук, канд. хім. наук,
КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

СИНТЕЗ 5-МЕТИЛ-1,2,4-ТРИАЗОЛ-3-КАРБОНОВОЇ КИСЛОТИ ТА КОМПЛЕКСУ МІДІ(II) НА ЇЇ ОСНОВІ

Синтезовано новий ліганд 5-метил-1,2,4-триазол-3-карбонова кислота. На його основі синтезовано моноядерний комплекс міді(II). Структуру комплексу досліджено методом рентгеноструктурного аналізу. Встановлено, що у кристалі молекули зв'язані між собою водневими зв'язками, які утворені протоном Н1 від триазольного циклу і киснем О2 від координованої молекули води, довжина зв'язку Н1-О2 2,0707 Å.

Ключові слова: комплекс міді(II), 1,2,4-триазол, моноядерний комплекс.

Вступ. 1,2,4-триазол входить до складу молекул багатьох лікарських препаратів, наприклад, протівірусних [1] (рібавирин, вірамідін), протигрибкових [2] (флуконазол), снодійних [3] (триазолі). Такі похідні 1,2,4-триазол-3-карбоксильних кислот, як рібавирин та вірамідін мають дію широкого спектру ДНК- та РНК- вірусів [4-5].

Не менш цікаві біологічні властивості проявляють комплексні сполуки міді(II) з похідними 1,2,4-триазолу. Існують роботи по дослідженню нуклеазної [6-7] та протипухлинної [8] активності моно- та біядерних комплексів міді на основі триазолвмісних лігандів.

Об'єкти і методи досліджень. У даній статті описана методика синтезу 5-метил-1,2,4-триазол-3-карбонової кислоти (H_2L). Показано, що при взаємодії (H_2L) з нітратом міді утворюється комплекс $[Cu(HL)_2 \cdot 2H_2O]$. Структура комплексу доведена методом рентгеноструктурного аналізу.

У якості вихідних речовин використовувались етиловий естер ціанформіатної кислоти (Linsai Trade), ацетгїдразид (Linsai Trade), етиловий спирт (Linsai Trade), триетиламін (Linsai Trade). У якості розчинників були використані дихлоретан, етиловий спирт.

Синтез 5-метил-1,2,4-триазол-3-карбонової кислоти (рис. 1).

Гїдроклорид моноамїду діетилового естеру оксалатної кислоти (1). В 0,5 л трьохгорлу колбу оснащену мішалкою, термометром і хлоркальцієвою трубкою поміщають 49,5 мл (0,5 моль) етилового естеру ціанформіатної кислоти розчинений у 50 мл CH_2Cl_2 . При перемішуванні додають 33 мл (0,55 моль) етанолу. Суміш охолоджують до $0^\circ C$. В температурному інтервалі $0 \dots 5^\circ C$ в суміш продувають газоподібний HCl протягом 3 годин. Після завершення реакції утворюються білі кристали (1). Осад відфільтровують через фільтр Бюхнера і промивають 3-4 рази 50 мл CH_2Cl_2 . Сушать у вакуумі. Вихід 55 г (61%).

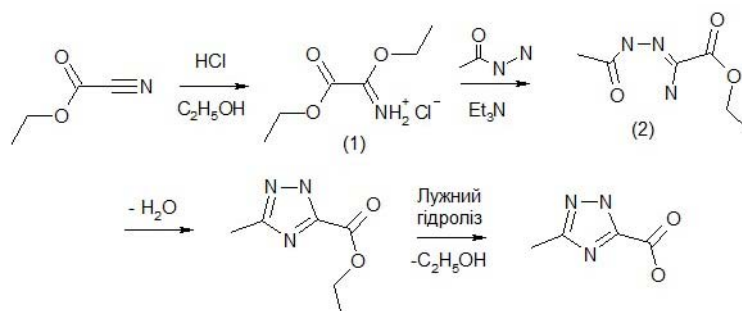


Рис. 1. Схема синтезу 5-метил-1,2,4-триазол-3-карбонової кислоти

Етил-(2-ацетилгїдразинїліден)-амїно-ацетат (2). В 0,5 л одnogорлу колбу оснащену мішалкою наливають 250 мл $EtOH$ і при перемішуванні, вносять 45 г (0,25 моль) імїдоєфіру (1). До суміші додають 42 мл (0,3 моль) триетиламіну. Через 15-20 хв білий осад розчиняється. Після розчинення додають 18,5 г (0,25 моль) ацетгїдразиду. Реакційну суміш перемішують при кімнатній температурі 4-5 годин після чого залишають на добу. Утворюється білий осад (2), який відфільтровують, промивають 2-3 рази етанолом і сушать на повітрі. Вихід 31 г (84%).

Етиловий естер 5-метил-1,2,4-триазол-3-карбонової кислоти. В 0,25 л одnogорбу колбу вносять 26 г (0,15 моль) сухої речовини (2) і кип'ятять у 100 мл $(Ph)_2O$ 3 години. До розчину додають 50 мл гексану, утворений осад фільтрують. Вихід кількісний.

5-метил-1,2,4-триазол-3-карбонова кислота. В 0,5 л одnogорлу колбу оснащену мішалкою наливають 100 мл води і при перемішуванні, вносять 18 г (0,45 моль) $NaOH$. Після розчинення лугу додають 23 г (0,15 моль) етилового естеру 5-метил-1,2,4-триазол-3-карбонової кислоти, перемішують 5 годин, і додають 160 мл 3N HCl , утворюється білий осад. Осад відфільтровують

через фільтр Бюхнера і промивають 3-4 рази водою, сушать на повітрі добу. Вихід 14 г (74%).

Синтез комплексу. Наважку ліганду масою 0,0635 г (0,0005 моль) і наважку $Cu(NO_3)_2 \cdot 5H_2O$ масою 0,07 г (0,00025 моль) розчиняють у 20 мл води при нагріванні. Нагрїтий до кипіння розчин ліганду доливають до розчину солі металу. Через деякий час випадають світло-синї кристали. Одержанї кристали відфільтровують, промивають водою і сушать добу на повітрі. Вихід 0,13 г (73%).

Експериментальний матеріал для розшифровки кристалїчної структури було отримано на автодифрактометрі BrukerApex II CCD. Усі розрахунки виконанї за програмою SHELX [9-10].

Результати та їх обговорення. Структура комплексу міді з 5-метил-1,2,4-триазол-3-карбонової кислотою досліджена методом рентгеноструктурного аналізу. Комплекс є моноядерним, координаційний поліедр – видовжений октаедр (Рис.2). Координація відбувається бїдентатно через атом азоту триазольного кільця ($N3-Cu$ 1,9487 Å) і атом кисню ($O1-Cu$ 2,0064 Å) карбоксильної групи, остання входить до складу комплексу у депротонованому стані, що компенсує позитивний заряд центрального атома міді. В результаті утворюються

стійкі п'ятичленні цикли, які знаходяться в екваторіальній площині комплексу. В аксіальних положеннях координовані дві молекули води.

Довжини зв'язків та величини валентних кутів наведені в таблиці 1. Кристал має триклінну сингонію P-1 (2), параметри комірки: $a=6,8428(11)$ Å $b=7,099(2)$ Å

$c=7,2001(11)$ Å $\alpha=79,31(2)^\circ$ $\beta=83,252(14)^\circ$ $\gamma=64,08(2)^\circ$ $V=308,85(10)$ Å³ $Z=2$. У кристалі молекули зв'язані між собою водневими зв'язками (рис. 3), які утворені протоном Н1 від триазольного циклу і киснем О2 від координованої молекули води, довжина зв'язку Н1-О2 2,0707 Å.

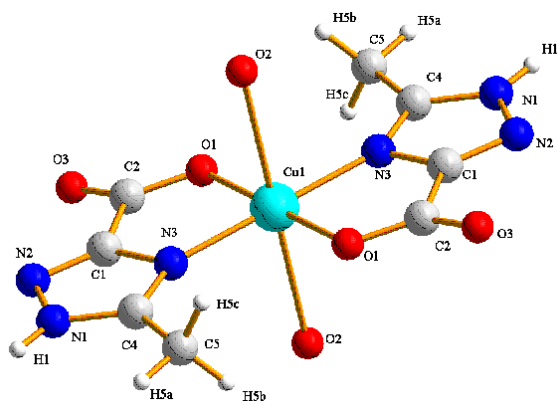


Рис. 2. Молекулярна структура $[\text{Cu}(\text{HL})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$

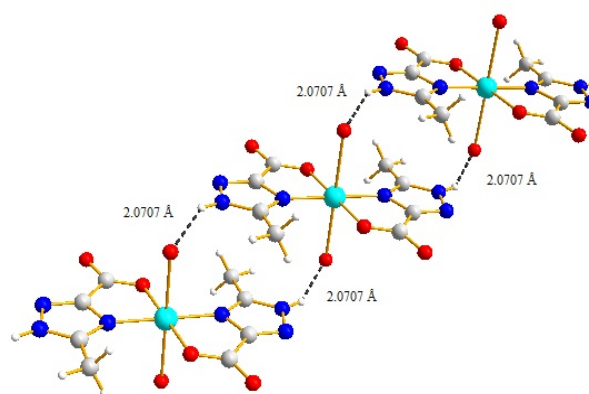


Рис. 3. Водневі зв'язки у кристалі $[\text{Cu}(\text{HL})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$

Таблиця 1

Основні довжини зв'язків (Å) та кути ($^\circ$) в структурі комплексу $[\text{Cu}(\text{HL})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$.

Cu-O2	2,5543	C4-C5	1,4829	Cu-N3-C1	112,455
Cu-O1	2,0064	C4-N1	1,3434	H1-N1-C4	124,410
Cu-N3	1,9487	N1-N2	1,3670	H1-N1-N2	124,456
O1-C2	1,2437	C1-N2	1,2798	O2-Cu-N3	86,3
C2-O3	1,2488	N1-H1	0,8601	O2-Cu-O1	88,65
C2-C1	1,5250			Cu-O1-C2	115,8
C1-N3	1,3744				
N3-C4	1,3356				

Висновки. Розроблено методику синтезу ліганду. Синтезовано моноядерний комплекс $[\text{Cu}(\text{HL})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$. Встановлено структуру комплексу рентгеноструктурним методом.

Список використаних джерел

1. Маковик Ю.В., Книш Є.Г., Панасенко О.І. Медична хімія, 2007, 9 (2), 95–98.
2. Hu S., Dong H., Zhang H., Wang S., L. Hou L., Chen S., Zhang J., Xiong L. Brain Res., 2012, 1459, 81–90.
3. Аветисян А.А., Баджінян С.А., Малакян М.Г., Арутюнян В.С., Кочикян Т.В., Самвелян М.А., Вардеванян Л.А., Арутюнян Э.В. Химико-фармацевтический журнал, 2010, 10, 33–59.
4. Avetisjan A.A., Badzhinjan S.A., Malakjan M.G., Arutjunjan V.S., Kochikjan T.V., Samveljan M.A., Vardevanjan L.A., Arutjunjan Je.V. Himikofarmaceuticheskij zhurnal, 2010, 10, 33–59.

5. Hayden F.G. Antiviral Res., 1996, 29, 45–48.
6. Галегов Г.А., Львов Н.Д., Петрова И.Г., Флорентьев В.Л. Вопросы медицинской химии, 1986, 32 (1), 10–19.
7. Galegov G.A., L'vov N.D., Petrova I.G., Florent'ev V.L. Voprosy medicinskoj himii, 1986, 32 (1), 10–19.
8. Dong-Dong Li, Jin-Lei Tian, Wen Gu, Xin Liu, Shi-Ping Yan. J. Inorg. Biochem., 2010, 104, 171–179.
9. Ferrera S., Ballesteros R., Sambartolomé A., González M., Alzuet G., Borrás J., Liu M. J. Inorg. Biochem., 2004, 98, 1436–1446.
10. Petering D.H. Carcinostatic copper complexes. In Metal Ions in Biological Systems, Marcel Dekker, New York, 1980, Vol. II, 198–229.
11. Sheldrick G.M. SADABS: Program for scaling and correction of area detector data, University of Gottingen, Germany, 1996.
12. Carruthers J.R., Watkin D.J. Acta Crystallogr. A, 1979, 35, 698–699.

Надійшла до редколегії 12.05.15

А. Казаков-Кравченко, студ., teatr.92@mail.ru,
Д. Хоменко, канд. хим. наук,
Р. Дорошук, канд. хим. наук
КНУ имени Тараса Шевченко, Киев

СИНТЕЗ 5-МЕТИЛ-1,2,4-ТРИАЗОЛ-3-КАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ И КОМПЛЕКСА МЕДИ (II) НА ЕЕ ОСНОВЕ

Синтезирован новый лиганд 5-метил-1,2,4-триазол-3-карбоновая кислота. На его основе синтезирован моноядерный комплекс меди (II). Структуру комплекса исследованы методом рентгеноструктурного анализа. Установлено, что в кристалле молекулы связаны между собой водородными связями, которые образованы протоном Н1 от триазольного цикла и кислородом О2 от координированной молекулы воды, длина связи Н1-О2 2,0707 Å.

Ключевые слова: комплекс меди (II), 1,2,4-триазол, моноядерный комплекс.

О. Kazakov-Kravchenko, student, teatr.92@mail.ru,
D. Khomenko, PhD,
R. Doroschuk, PhD
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

SYNTHESIS OF 5-METHYL-1,2,4-TRIAZOLE-3-CARBOXYLIC ACID AND ITS COPPER (II) COMPLEX

This article describes the method of synthesis of 5-methyl-1,2,4-triazole-3-carboxylic acid (H_2L). Ligand was obtained by standard methodic. For protection of carboxylic group was used ethyl ester of 5-methyl-1,2,4-triazole-3-carboxylic acid. It was shown that the interaction of (H_2L) with copper (II) nitrate formed complex $[\text{Cu}(\text{HL})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$. The structure of the complex proved by X-ray analysis. The complex is mononuclear, coordination polyhedron – elongated octahedron. Coordination occurs through nitrogen atom of triazole ring (N3-Cu 1.9487 Å) and an oxygen atom (O1-Cu 2.0064 Å) of carboxyl group. The carboxyl group of the complex is in deprotonated state that compensates the positive charge of the central atom of copper. The result is stable five-membered metallacycle that are in the equatorial plane of the complex. In axial positions are coordinated water molecules. Complex has triclinic crystal system P-1 (2), the parameters of a cell: $a=6.8428(11)$ Å $b=7.099(2)$ Å $c=7.2001(11)$ Å $\alpha=79.31(2)^\circ$ $\beta=83.252(14)^\circ$ $\gamma=64.08(2)^\circ$ $V=308.85(10)$ Å³ $Z=2$. In the crystal molecules are linked by hydrogen bonds formed by proton H1 of triazole cycle and oxygen O2 by coordinated water molecules bond length of H1-O2 are 2.0707 Å.

Keywords: Copper (II) complex, 1,2,4-triazole, mononuclear complex.

УДК 546.74: 538

Н. Ковальська, студ.,
Н. Каряка, асп., natalia_kariaka@i.ua,
О. Ліціс, канд. хім. наук,
О. Кулешова, асп.,
О. Хилія, канд. хім. наук,
Т. Слива, канд. хім. наук,
В. Амірханов, д-р хім. наук,
КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

СПЕКТРАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУК ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ З ГЕТЕРОЦИКЛІЧНИМИ ЕНАМІНОНІТРИЛАМИ

На основі нових лігандів енамінонітрильного типу HL^{A-E} синтезовано координаційні сполуки (КС) складу $M(L^{A-E})_2$, де $M = Cu^{2+}, Co^{2+}, Zn^{2+}$ та Ni^{2+} . Склад та будову КС встановлено за елементним аналізом та методами ІЧ спектроскопії та ПМР. Для лігандів та комплексів на їх основі досліджено спектри поглинання в УФ-діапазоні, а також спектри флуоресценції та збудження флуоресценції в розчинах при кімнатній температурі.

Ключові слова: гетероциклічні ліганди; енамінонітрили; комплекси 3d-металів; флуоресценція.

Вступ. Хімія гетероциклічних сполук останнім часом інтенсивно розвивається, що зумовлено як формуванням теоретичних узагальнень в цій області, так і практичною цінністю досліджень. Особливий інтерес представляють біологічно активні гетероциклічні сполуки, які застосовують в медицині, ветеринарії та сільському господарстві. За різними даними на початок ХХІ століття приблизно дві третини найчастіше вживаних синтетичних лікарських препаратів належать до гетероциклів, більшість із яких – п'яти- та шестичленні. Вони є складовими таких первинних метаболітів як білки та нуклеїнові основи. Серед вторинних метаболітів також знайдено велику кількість сполук, що містять згадані цикли [1]. Крім того, багато синтетичних речовин цього класу мають практичне застосування [2].

Незважаючи на значні успіхи у розробці методів синтезу гетероциклів та вивченні їх хімічних властивостей, подальші дослідження в цій галузі є актуальними. В останні роки велика увага приділяється синтезу та дослідженню структурних аналогів β -енамінонів. Так, введення та заміщення однієї або двох гетероциклічних груп приводить до появи нового класу органічних лігандів 2-тетрагідро-1H-2-піроліліденацетонітрилів (рис. 1).

Важливим завданням сучасної координаційної хімії є пошук нових лігандів, які здатні утворювати кінетично та термічно стабільні металокомплекси. Бідентатно-хелатуючі ліганди є одними з найбільш інтенсивно досліджуваних об'єктів сучасної координаційної хімії, що обумовлено їх здатністю координуватися як до d-, так і до f- металів. Варіювання функціональних фрагментів органічних лігандів дозволяє синтезувати координаційні сполуки з певними структурними особливостями, що можуть проявляти цікаві практичні властивості. Серед робіт, присвячених β -енамінонам, найбільша кількість містять дані про їх комплекси з іонами Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} та Ni^{2+} [3–5]. Тому систематичне дослідження фізико-хімічних і координаційних властивостей нових гетероциклічних лігандів енамінонітрильного типу HL^{A-E} (Схема 1) та вивчення закономірностей утворення ними координаційних сполук є важливим та перспективним.

Об'єкти та методи дослідження. Синтез комплексних сполук складу $M(L^{A-E})_2$ базується на використанні реакції обміну між відповідними лігандами HL^{A-E} та ацетатами 3d-металів (Co, Cu, Ni та Zn). Розчин 1 ммоль гідратованого ацетату 3d-металу в 10 мл метанолу нагрівали до 30°C та додавали до 15 мл теплої (~50°C) розчину 2 ммоль ліганду HL^{A-E} в суміші розчинників метанол:ацетонітрил (1:1). Результуючий розчин охолоджували до кімнатної температури, після чого поміщали у вакуум-ексикатор над $CaCl_2$. Через 1–2 доби утворювався осад, який відфільтровували, промивали холодним метанолом та висушували на повітрі. Вихід комплексів становив 60–65%. Склад сполук підтверджений за допомогою елементного аналізу.

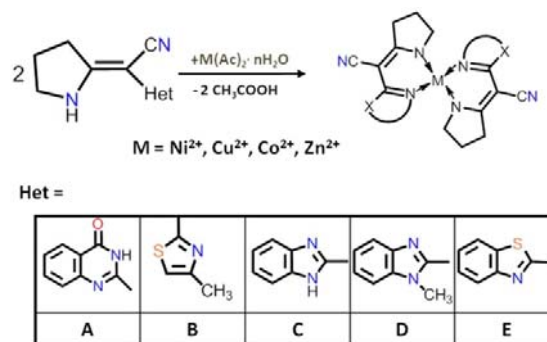


Рис. 1. Загальна схема синтезу комплексів на основі 2-тетрагідро-1H-2-піроліліденацетонітрилів HL^{A-E}

Для перекристалізації комплекси розчиняли в суміші ізопропанолу, ацетонітрилу та метанолу при нагріванні та залишали на кристалізацію при кімнатній температурі. Через 10–14 діб спостерігали утворення кристалів, які відфільтровували, промивали ізопропанолом і висушували на повітрі. Температури топлення комплексів $M(L^{A-E})_2$ лежать в межах 190–210°C, $Co(L^{B-E})_2$ – 170–180°C, $Cu(L^{B-E})_2$ та $Ni(L^{B-E})_2$ – 130–140°C, $Zn(L^{B-E})_2$ – 110–112°C.

Аналіз та фізико-хімічні методи дослідження. Елементний аналіз (C, H, N) проводили на EL III Universal CHNOS Elemental Analyzer. ІЧ спектри синтезованих сполук у вигляді таблеток в KBr в області 400–4000 cm^{-1} записували на Фур'є – спектрофотометрі FT-IR Spectrum BX-II Perkin Elmer. Зйомку спектрів ЯМР 1H (TMS внутрішній стандарт) здійснювали на імпульсному радіоспектрометрі WR-400 ("Bruker") при кімнатній температурі. Спектри флуоресценції та збудження флуоресценції твердих зразків та розчинів у метанолі записували на спектрофлуориметрі SpectraPro компанії Action Research Corporation, що оснащений двома детекторами: ФЕУ Hamamatsu R928 і напівпровідниковим детектором. Джерело збудження – ксенонова лампа потужністю 450 Вт. Спектри поглинання реєстрували при кімнатній температурі на спектрофотометрі UV-VIS-NIR Cary 5000.

Результати та їх обговорення. Спільними рисами ІЧ-спектрів усіх досліджуваних лігандів є: наявність уширеної смуги поглинання середньої інтенсивності в області 3426–3464 cm^{-1} , що відповідає валентним коливанням NH груп пірольного гетероциклу та вузьких інтенсивних смуг поглинання в областях 2186–2196 cm^{-1} та 1584–1610 cm^{-1} , що є характерними для валентних коливань $\nu(C\equiv N)$ та $\nu(C=C)$ відповідно (табл. 1). Загальні закономірності змін [6], що спостерігаються в ІЧ-спектрах сполук $M(L^{A-E})_2$ порівняно зі спектрами відповідних енамінонітрильних лігандів HL^{A-E} наступні:

➤ відсутність смуг поглинання валентних коливань $\nu(NH)$ пірольного кільця (табл. 1), що свідчить про входження лігандів до координаційної сфери у депротонаній формі;

➤ низькочастотний зсув характеристичних смуг поглинання $\nu(\text{C}=\text{C})$ на $70\text{--}100\text{ см}^{-1}$ вказує на зниження порядку зв'язку внаслідок делокалізації заряду в межах шестичленного металоциклу;

➤ відсутність зміни форми та суттєвих зсувів смуги $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ означає, що нітрильна група не приймає участі в координації до йонів 3d-металів.

Відмінною рисою ІЧ-спектрів ліганду HL^{A} є інтенсивна смуга в області 1620 см^{-1} , що відповідає валентним коливанням карбонільної групи $\nu(\text{C}=\text{O})$. Суттєвих зсувів у спектрах комплексів в порівнянні зі спектром "вільного" ліганду дана смуга не зазнає. Це дає підстави вважати, що карбонільна група не бере участі у комплексоутворенні [7].

Координування лігандів в депротонованій формі також було підтверджено методом ^1H -ЯМР спектроскопії для координаційних сполук цинку. Так, сигнал від NH протону у спектрах комплексів цинку відсутній, а для решти протонів спостерігаються координаційні зсуви сигналів у сильне поле, що можна пояснити перерозподілом електронної густини у молекулі ліганду при його депротонуванні та розгалуженні π -системи у хелатному циклі внаслідок координації.

Таблиця 1

Положення характеристичних смуг поглинання в ІЧ спектрах синтезованих сполук, см^{-1}

Ліганд	Віднесення	HL	NiL ₂	CuL ₂	CoL ₂	ZnL ₂
HL ^A	$\nu(\text{NH})_{\text{нп.}}$	3462	-	-	-	-
	$\nu(\text{NH})$	3339	3331	3328	3330	3321
	$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$	2196	2188	2180	2183	2178
	$\nu(\text{C}=\text{O})$	1620	1623	1630	1624	1624
	$\nu(\text{C}=\text{C})$	1584	1538	1538	1538	1539
HL ^B	$\nu(\text{NH})_{\text{нп.}}$	3464	-	-	-	-
	$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$	2186	2173	2178	2173	2174
	$\nu(\text{C}=\text{C})$	1596	1528	1530	1529	1533
HL ^C	$\nu(\text{NH})_{\text{нп.}}$	3426	-	-	-	-
	$\nu(\text{NH})$	3293	3156	3192	3177	3197
	$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$	2193	2183	2176	2174	2176
	$\nu(\text{C}=\text{C})$	1607	1522	1497	1522	1526
HL ^D	$\nu(\text{NH})_{\text{нп.}}$	3448	-	-	-	-
	$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$	2187	2183	2179	2180	2174
	$\nu(\text{C}=\text{C})$	1610	1495	1497	1494	1499
HL ^E	$\nu(\text{NH})_{\text{нп.}}$	3450	-	-	-	-
	$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$	2189	-*	2180	2175	2181
	$\nu(\text{C}=\text{C})$	1605	-	1547	1532	1542

* – сполуку не одержано

Таблиця 2

Величини хімічних зсувів у ^1H -ЯМР спектрах лігандів HL та комплексів $\text{Zn}(\text{L}^{\text{A-E}})_2$ на їх основі, δ , м.с

	Тип протону	HL	Zn(L) ₂		Тип протону	HL	Zn(L) ₂
HL ^A	<i>H аром.</i>	7,99 (1H, д, 5-H) 7,65 (2H, с, 6,7-H) 7,28 (1H, м, 8-H)	7,99 (2H, д, 5-H) 7,65 (4H, с, 6,7-H) 7,28 (2H, м, 8-H)	HL ^D	<i>H аром.</i>	7,43 (1H, д, 4-H) 7,34 (1H, д, 7-H) 7,12 (2H, м, 5,6-H)	7,29 (2H, д, 4-H) 7,13 (2H, д, 7-H) 7,04 (4H, м, 5,6-H)
	<i>H алиф.</i>	3,83 (2H, т, 5 ¹ -CH ₂) 3,02 (2H, т, 4 ¹ -CH ₂) 3,14 (2H, м, 3 ¹ -CH ₂)	3,71 (4H, т, 5 ¹ -CH ₂) 2,95 (4H, т, 4 ¹ -CH ₂) 3,03 (4H, м, 3 ¹ -CH ₂)		<i>H алиф.</i>	3,96 (3H, с, 1-CH ₃) 3,82 (2H, т, 5 ¹ -CH ₂) 3,03 (2H, т, 4 ¹ -CH ₂) 2,19 (2H, м, 3 ¹ -CH ₂)	3,82 (6H, с, 1-CH ₃) 3,68 (4H, т, 5 ¹ -CH ₂) 3,01 (4H, т, 4 ¹ -CH ₂) 2,00 (4H, м, 3 ¹ -CH ₂)
	<i>NH</i>	10,33 (1H, с, 1 ¹ -NH) 10,75 (1H, с, 1-NH)	10,20 (2H, с, 1 ¹ -NH) -		<i>NH</i>	10,15 (1H, с, 4-NH)	-
HL ^B	<i>H аром.</i>	6,71 (1H, с, 4-H)	6,59 (2H, с, 4-H)	HL ^E	<i>H аром.</i>	7,85 (1H, д, 4-H) 7,75 (1H, д, 7-H) 7,38 (1H, т, 5-H) 7,24 (1H, т, 6-H)	7,79 (2H, д, 4-H) 7,71 (2H, д, 7-H) 7,33 (2H, т, 5-H) 7,20 (2H, т, 6-H)
	<i>H алиф.</i>	3,74 (2H, т, 5 ¹ -CH ₂) 2,93 (2H, т, 4 ¹ -CH ₂) 2,35 (3H, с, 5-CH ₃) 2,13 (2H, м, 3 ¹ -CH ₂)	3,63 (4H, т, 5 ¹ -CH ₂) 2,85 (4H, т, 4 ¹ -CH ₂) 2,22 (6H, с, 5-CH ₃) 2,01 (4H, м, 3 ¹ -CH ₂)		<i>H алиф.</i>	3,82 (2H, т, 5 ¹ -CH ₂) 3,02 (2H, т, 4 ¹ -CH ₂) 2,18 (2H, м, 3 ¹ -CH ₂)	3,78 (4H, т, 5 ¹ -CH ₂) 2,98 (4H, т, 4 ¹ -CH ₂) 2,11 (4H, м, 3 ¹ -CH ₂)
	<i>NH</i>	9,73 (1H, с, 1 ¹ -NH)	-		<i>NH</i>	10,15 (1H, с, 1 ¹ -NH)	-
HL ^C	<i>H аром.</i>	7,38 (1H, д, 4-H) 7,34 (1H, д, 7-H) 7,01 (2H, м, 5,6-H)	7,27 (2H, д, 4-H) 7,28 (2H, д, 7-H) 6,93 (4H, м, 5,6-H)		<i>H аром.</i>	7,38 (1H, д, 4-H) 7,34 (1H, д, 7-H) 7,01 (2H, м, 5,6-H)	7,27 (2H, д, 4-H) 7,28 (2H, д, 7-H) 6,93 (4H, м, 5,6-H)
	<i>H алиф.</i>	3,71 (2H, т, 5 ¹ -CH ₂) 2,99 (2H, т, 4 ¹ -CH ₂) 2,17 (2H, м, 3 ¹ -CH ₂)	3,68 (4H, т, 5 ¹ -CH ₂) 2,81 (4H, т, 4 ¹ -CH ₂) 2,11 (4H, м, 3 ¹ -CH ₂)		<i>H алиф.</i>	3,71 (2H, т, 5 ¹ -CH ₂) 2,99 (2H, т, 4 ¹ -CH ₂) 2,17 (2H, м, 3 ¹ -CH ₂)	3,68 (4H, т, 5 ¹ -CH ₂) 2,81 (4H, т, 4 ¹ -CH ₂) 2,11 (4H, м, 3 ¹ -CH ₂)
	<i>NH</i>	10,23 (1H, с, 1 ¹ -NH) 11,84 (1H, с, 1-NH)	10,23 (2H, с, 1 ¹ -NH) -		<i>NH</i>	10,23 (1H, с, 1 ¹ -NH) 11,84 (1H, с, 1-NH)	10,23 (2H, с, 1 ¹ -NH) -

Електронні спектри поглинання лігандів та комплексів у метанолі представлені на рис. 2. Спектри реєстрували в діапазоні $\lambda = 200\text{--}500\text{ нм}$ з кроком 1 нм . В УФ області спостерігаємо інтенсивні смуги, обумовлені електронними переходами в межах системи ароматичних фрагментів лігандів, спряженої з неподіленими електронними парами гетероатомів. При комплексоутворенні змінюються енергії основного та збудженого станів лігандів, в результаті чого у спектрах координаційних сполук спостерігаємо зсуви смуг поглинання порівняно зі спектрами відповідних некоординованих лігандів. Найбільш суттєвого зміщення зазнає смуга поглинання при $300\text{--}350\text{ нм}$. Так для комплексів з лігандами

$\text{HL}^{\text{A-C}}$ спостерігаємо її батохромний зсув на $\sim 10\text{ нм}$ для комплексу $\text{M}(\text{L}^{\text{A}})_2$ та на $\sim 20\text{ нм}$ для $\text{M}(\text{L}^{\text{B-C}})_2$. Для комплексів $\text{M}(\text{L}^{\text{D}})_2$, навпаки, спостерігається невеликий гіпсохромний зсув на $\sim 5\text{ нм}$. Для ліганду HL^{E} спостерігаємо гіпсохромний зсув зазначеної смуги для комплексів нікелю (II) та батохромний зсув для комплексів цинку та купруму (II) (рис. 2).

Флуоресцентні властивості синтезованих КС було досліджено для розчинів $\text{Zn}(\text{L}^{\text{A-E}})_2$ у метанолі з концентрацією 10^{-4} М та у твердому стані при кімнатній температурі (рис. 3). При записі спектрів флуоресценції використовували довжину хвилі збудження, що відповідає максимуму поглинання комплексів.

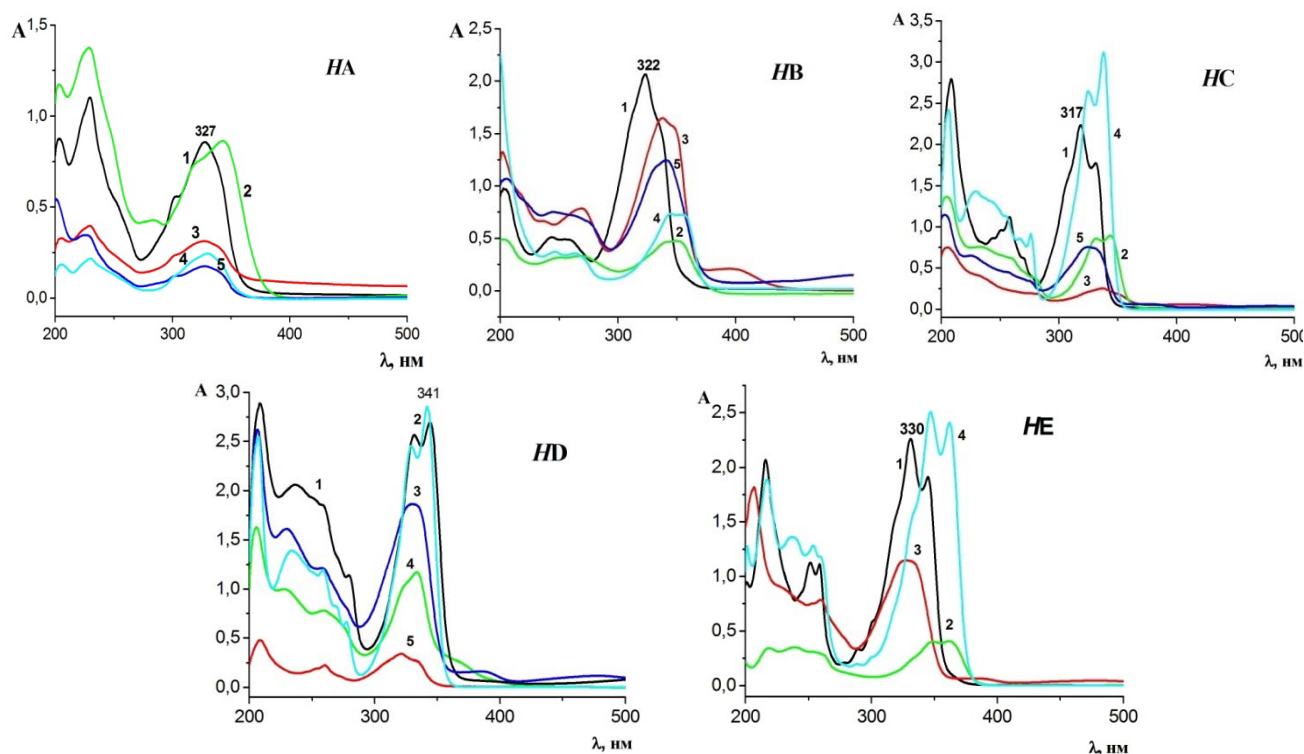


Рис. 2 Електронні спектри поглинання розчинів ліганду та комплексу в метанолі:
1 – HL^{A-E} , 2 – $Cu(L^{A-E})_2$, 3 – $Co(L^{A-E})_2$, 4 – $Zn(L^{A-E})_2$, 5 – $Ni(L^{A-E})_2$. Концентрація сполук в розчині 10^{-4} моль/л, $T = 293$ К.

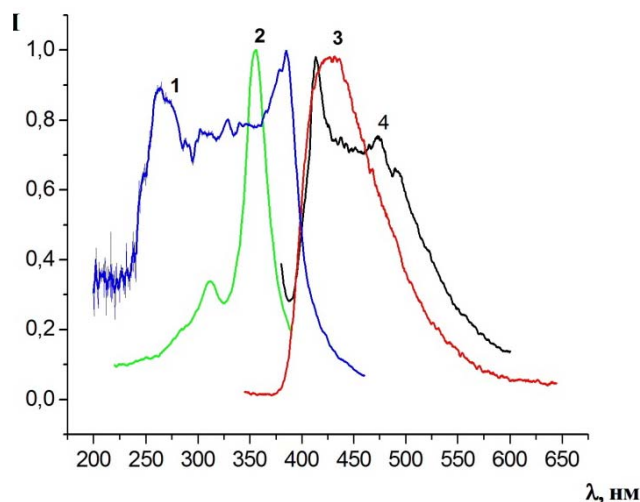


Рис. 3. Спектри флуоресценції та збудження флуоресценції комплексу $Zn(L^A)_2$:
у твердому стані (1, 3) та у розчині (2, 4).

Для всіх досліджуваних лігандів спостерігається слабка флуоресценція з максимумами випромінювання, що лежать у діапазоні 410-510 нм. Відомо, що комплексоутворення з цинком призводить до збільшення "жорсткості" структури ліганду, та зміни енергетичної структури його молекулярних орбіталей, та як наслідок, до зміни фотофізичних характеристик комплексу порівняно з вихідним органічним лігандом [8, 9]. Інтенсивність спектрів люмінесценції для комплексів цинку у порівнянні зі спектрами вільних лігандів є вищою. Крім того у випадку комплексів з лігандами $HL^{B,C,E}$ спостерігаємо зсуви максимумів флуоресценції в короткохвильову область на 30-100 нм в порівнянні зі спектрами відповідних лігандів. Варто відмітити, що для комплексу $Zn(L^E)_2$ інтенсивність флуоресценції є на порядок вищою порівняно з КС на основі решти лігандів.

Висновок. Синтезовано та досліджено 19 координаційних сполук, що містять ліганди енамінонітрильного

типу HL^{A-D} . Аналіз спектрів 1H -ЯМР лігандів та координаційних сполук $Zn(L^{A-E})_2$ підтвердив, що ліганди координуються до йонів металу в депротонованому стані. ІЧ-спектри комплексів $M(L^{A-E})_2$ підтверджують координацію лігандів у бідентатно-хелатний спосіб через атоми нітрогену пірольного кільця та гетероароматичного замісника. Проаналізовано закономірності зміщення смуг поглинання в електронних спектрах координованих енамінонітрилів в діапазоні 200-500 нм. Досліджено флуоресцентні характеристики для лігандів та КС цинку (II) на їх основі. Комплекси виявилися яскравими люмінофорами в синій області спектру.

Подяка. Автори висловлюють вдячність Паулі Гавришевській (хімічний факультет Вроцлавського університету, Польща) за допомогу у виконанні досліджень з люмінесцентної спектроскопії.

Список використаних джерел

1. Gubina K., Shatrava I., Ovchinnikov V., Amirhanov V. Acta Crystallogr. E, 2011, 67 (7), o1607.
2. Chen C.H., Shi J. Coord. Chem. Rev., 1998, 171, 161–174.
3. Glushkov R.G., Marchenko N.B., Padeiskaya A.N., Shipilova L.D. Pharm. Chem. J., 1990, 24, 460–465.
4. Mezentseva M.V., Kadushkin A.V., Alekseeva L.M., Sokolova A.S., Granik V.G. Pharm. Chem. J., 1991, 25, 858–864.
5. Ershov L.V., Granik V.G. Chem. Heterocycl. Compd., 1985, 21 (7), 771–774.

6. Beckmann U., Eichberger E., Lindner M., Bongartz M., Kunz P.C. Eur. J. Org. Chem., 2008, 24, 4139–4147.
7. Litsis O. O., Ovchinnikov V. A., Shishkina S.V., Sliva T. Yu., Amirhanov V. M. Trans. Met. Chem., 2013, 38, 473–479.
8. Захаров И. А., Тимофеева В. Н. Люминесцентные методы анализа. Л.: ЛТИ, 1978, 95 с.
9. Zaharov I. A., Timofeeva V. N. Luminescent methods of analysis. Leningrad: LTI, 1978, 95 p.
9. Jian F., Zhu S., Jin S., Zhou Z., Lu Y. Inorg. Chem. Commun., 2013, 38, 155–158.

Надійшла до редколегії 30.06.15

Н. Ковальська, студ., Н. Каряка, асп., natalia_kariaka@i.ua,
Е. Лицис, канд. хим. наук, Е. Кулешова, асп., О. Хилія, канд. хим. наук,
Т. Слива, канд. хим. наук, В. Амиханов, д-р хим. наук
КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ ЕНАМИНОНИТРИЛАМИ

На базе новых лигандов енаминонитрильного типа HL^{A-E} были синтезированы координационные соединения (КС) состава $M(L^{A-E})_2$, где $M = Cu^{2+}, Co^{2+}, Zn^{2+}$ и Ni^{2+} . Состав и строение КС установлены на с использованием методов элементного анализа, ИК спектроскопии и ПМР. Для лигандов и координационных соединений на их основе изучены спектры поглощения в УФ-области, а также спектры флуоресценции и возбуждения флуоресценции в растворах при комнатной температуре.

Ключевые слова: гетероциклические лиганды; енаминонитрилы; комплексы 3d-металлов; флуоресценция.

N. Kovalska, student, N. Kariaka, PhD Student, natalia_kariaka@i.ua,
O. Litsis, PhD, O. Kuleshova, PhD Student, O. Khilya, PhD,
T. Slyva, PhD, V. Amirhanov, Dr. Sci.
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

SPECTRAL PROPERTIES OF TRANSITION METAL COORDINATION COMPOUNDS WITH HETEROCYCLIC ENAMINONITRILES

A series of 19 new enaminonitrile ligands (HL^{A-E}) based coordination compounds of general formulas $M(L^{A-E})_2$ ($M = Cu^{2+}, Co^{2+}, Zn^{2+}$ and Ni^{2+}) were synthesized. The composition and structure of the complexes were determined based on CHN analysis, IR and 1H NMR spectroscopy data. Absorption spectra in the UV region as well as fluorescence and excitation spectra were studied for the ligands and their coordination compounds at the room temperature. The obtained 1H NMR spectra confirmed that the enaminonitrile ligands are coordinated to the metal ions in the deprotonated form. Compared to the ligands the absence of NH proton signal and strong field shifts of the other signals were observed in 1H NMR spectra of Zn (II) complexes. The comparison of the FT-IR spectra of the heterocyclic ligands HL^{A-E} and all the complexes $M(L^{A-E})_2$ confirm the fact of ligands coordination in bidentate-chelate manner through the two nitrogen atoms: the first nitrogen of pyrrole ring and the second one from heteroaromatic substituent. The patterns of absorption bands displacement in the electronic spectra of coordinated enaminonitriles in the range of 200–500 nm has been analyzed. The most significant shift undergoes absorption band at 300–350 nm: ~ 10 nm red shift was observed for complexes $M(L^A)_2$ and ~ 20 nm red shift for $M(L^{B-C})_2$, while for complexes $M(L^D)_2$ a small blue shift ~ 5 nm was observed. The characteristics of the ligands and zinc (II) coordination compounds fluorescence have been investigated. It was shown that the all zinc (II) complexes were bright blue phosphors. However it should be noted that fluorescence intensity of compound $Zn(L^E)_2$ was an order higher compared to the other studied zinc complexes.

Key words: heterocyclic ligands; enaminonitriles; 3d-metal complexes; fluorescence.

УДК 543.544-414.7:546.302

А. Трохимчук, д-р. хим. наук,
О. Андріанова, канд. хим. наук
КНУ імені Тараса Шевченка, Київ
О. Сірик, асп., olena-siryk@yandex.ua
Інститут біокоїдної хімії ім. Ф.Д. Овчаренка НАН України, Київ

ВИЛУЧЕННЯ МІКРОКІЛЬКОСТЕЙ МЕТАЛІВ З РОЗЧИНІВ ПРИ ВИКОРИСТАННІ СОРБЕНТУ ПОСЛІДОВНО МОДИФІКОВАНОГО ПОЛІГЕКСАМЕТИЛЕНГУАНІДИНОМ ТА ТРИЛОНОМ Б

Одержано сорбент з супрамолекулярною структурою на основі силікагелю, послідовно модифікованого полігексаметиленгуанідином та динатрієвою сіллю етилендіамінтетраоцтової кислоти. Досліджена сорбційна здатність отриманого сорбенту по відношенню до іонів міді(II), нікелю(II), цинку(II), кобальту(II), кадмію(II) та свинцю(II) в статичному та динамічному режимах. Проведені дослідження покладені в розробку сорбційно-атомно-емісійного визначення металів в питних та природних водах.

Ключові слова: сорбція, силікагель, трилон Б, перехідні метали.

Широке використання сорбційних методів розділення та концентрування елементів потребує пошуку та розробки нових сорбентів. Вибірковість та ефективність сорбентів визначається, перш за все, присутністю в полімерній матриці чи поверхневому шарі сорбенту функціонально-аналітичних груп, які у відповідності з природою донорних атомів, що містяться в них та їх стехіометричними можливостями, утворюють комплекси з іонами металів, які відрізняються за стійкістю [1-3].

Значні можливості відкриваються з використанням сорбентів, в яких закріплення органічного комплексуючого реагента на поверхні проходить через проміжний шар полімерних молекул, в якості якого часто використовують поліаміни. Нами показано [4], що

для цих цілей доцільно використовувати водорозчинний полімер полігексаметиленгуанідин хлорид (ПГМГ). Фіксація ПГМГ на поверхні силікагелю (СГ) проходить, в основному, за рахунок багатоцентрового зв'язування гуанідинових груп з силанольними групами поверхні. Гуанідинові групи полімеру закріплені на поверхні можуть виступати в якості "активних" груп для подальшої взаємодії з органічними реагентами, до складу яких входять кислотні групи ($-SO_3H$, $-COOH$, тощо). При сорбції іонів металів на таких сорбентах, з точки зору координаційної хімії, утворюються супрамолекулярні поверхневі комплекси, а самі сорбенти, ми вважаємо доцільним, називати "супрамолекулярними". Слід відмітити принципові відмінності супрамолекулярних сорбентів

від ХМК. Кінцеві функціональні групи супрамолекулярних поверхневих ансамблів жорстко не закріплені на поверхні та залишається можливість їх рухливості, в тому числі, за механізмом латеральної дифузії. Проміжний шар між поверхнею неорганічних оксидів та реагентами з полімерних молекул, через які відбувається закріплення органічного реагенту на поверхні, перешкоджає його жорсткій взаємодії з поверхнею неорганічної матриці, що дозволяє зберегти координаційну здатність реагентів та їх хромофорні властивості.

З використанням супрамолекулярних сорбентів можлива розробка широкого кола нових експресних, високо-селективних та чутливих методик сорбційно-спектроскопічного (сорбційно-фотометричного, сорбційно-люмінесцентного, сорбційно-атомно-абсорбційного, сорбційно-атомно-емісійного, сорбційно-рентгенофлуоресцентного), а також тест-методів визначення широкого кола кольорових та благородних металів.

В зв'язку з цим представляє інтерес вивчення взаємодії силкагелю з фіксованим на поверхні полігексаметиленгуанідин хлоридом з динатрієвою сіллю етилендіамінтетраоцтової кислоти (ЕДТА чи Трилон Б), який є загальним неспецифічним груповим реагентом, що утворює стійкі координаційні сполуки більш ніж з 20 іонами металів [5].

В роботах [5-9] описані комплексоутворюючі властивості та хімічна взаємодія $N(CH_2COOH)_2$ -груп, ковалентно зв'язаних з поверхнею силкагелю. Відомі сорбенти на основі полімерної матриці, в склад якої входять імінодіацетатні групи [5-7]. До недоліків даних сорбентів слід віднести складність та трудомісткість їх синтезу, невисоку оборотність сорбції-десорбції та низькі кінетичні характеристики. При синтезі хімічно-модифікованих силкагелів з функціональними групами $-N(CH_2COOH)_2$ використовують дорогі модифікатори та органічні розчинники, що обмежує їх практичне використання [8, 9].

Метою даної роботи є вивчення умов одержання супрамолекулярного сорбенту на основі силкагелю, імпрегнованого полігексаметиленгуанідином з функціональними групами ЕДТА (СГ-ПГМГХ-ЕДТА) та його сорбційної активності по відношенню до іонів важких та кольорових металів.

Експериментальна частина. Фіксацію полігексаметиленгуанідин хлориду на поверхні дисперсних носіїв проводили в статичних умовах сорбції. Синтез силкагелю з імпрегуванням на його поверхні полігексаметиленгуанідин хлоридом здійснювали наступним чином. В круглодонну колбу об'ємом 2 л вносили 10 г ПГМГХ (товарний продукт "полісепт", $M_n \sim 10000$), додавали 250 см³ дистильованої води та перемішували за допомогою механічної мішалки при кімнатній температурі протягом 60 хв до повного розчинення ПГМГХ. Після цього до отриманого розчину додавали 100 г силкагелю та перемішували протягом 2 год. Одержаний сорбент переносили в апарат Сокслета та відмивали від надлишку ПГМГХ дистильованою водою протягом 12 годин. Далі сушили під вакуумом при температурі 80°C за допомогою водоструминного насоса для видалення надлишку вологи. Поверхнева концентрація ПГМГГ-груп в перерахунку на молекулярну масу полімерної ланки складала 0,5 ммоль/г. В результаті вищеописаного синтезу на поверхні SiO_2 здійснюється міцне закріплення полігексаметиленгуанідин хлориду: ПГМГГ не змивається з поверхні силкагелю розбавленими розчинами кислот. Частково десорбція відбувається лише при використанні концентрованих HCl та HNO₃.

При дослідженні умов одержання СГ-ПГМГГ-ЕДТА в контактні колби об'ємом 25-50 см³ вносили 0,50 г ПГМГГ-СГ, додавали 25 см³ 0,02 М розчину ЕДТА з різним рів-

нем кислотності від pH 1 до 7. Час контакту фаз варіювали від 5 до 60 хвилин. Далі розчин декантували та визначали рівноважну концентрацію ЕДТА. Час встановлення сорбційної рівноваги при вилученні етилендіамінтетраоцтової кислоти складає 15 хвилин.

Результати та їх обговорення. Встановлено, що сорбція ЕДТА суттєво залежить від рівня кислотності і максимальне вилучення ЕДТА з розчину спостерігається в області pH 2,7-3. При наступному збільшенні кислотності відбувається різке зменшення сорбції ЕДТА та візуально спостерігається випадіння осаду, що пов'язано зі зменшенням розчинності етилендіамінтетраацетату натрію та утворенням в розчині при pH 1,6-1,8 його незарядженої форми – етилендіамінтетраоцтової кислоти [5].

Ізотерми сорбції етилендіамінтетраацетату натрію, наведені на рис.1, можна віднести до L-типу [13]. Максимальна сорбційна ємність за ЕДТА, розрахована з ізотерм сорбції при pH 3 та pH 5, складає 0,052 та 0,016 ммоль/г, відповідно.

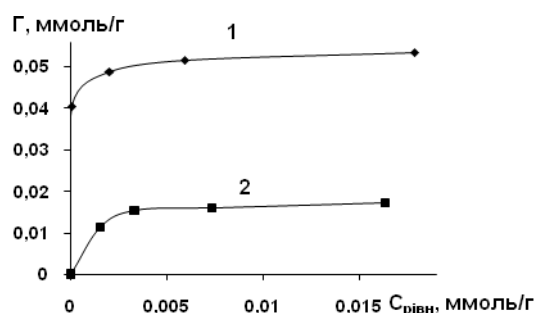


Рис. 1. Ізотерми сорбції етилендіамінтетраацетату натрію на поверхні СГ-ПГМГГ ($V=25$ см³, $m=0,5$ г, $\tau=30$ хв: 1 – pH=3; 2 – pH=5)

На основі проведених досліджень запропонована наступна методика синтезу СГ-ПГМГГ-ЕДТА. В круглодонну колбу об'ємом 2 л до попередньо синтезованого СГ-ПГМГГ масою 40 г додавали 200 см³ 0,01 М ЕДТА, створювали pH 2,7-3 та контактували протягом 30-40 хв. Одержаний сорбент переносили на фільтр воронки Бюхнера, промивали великою кількістю дистильованої води під тиском водоструминного насоса до повного видалення надлишку ЕДТА та сушили при температурі 80°C.

Кількісна десорбція ЕДТА з поверхні СГ-ПГМГГ-ЕДТА відбувається в середовищі 0,1 М розчинів HCl або HNO₃. Це дозволяє легко десорбувати з поверхні СГ-ПГМГГ-ЕДТА комплекси металів та проводити їх наступне визначення в елюаті.

Концентрацію рівноважного розчину ЕДТА визначали оберненим титруванням сульфату магнію розчином етилендіамінтетраацетату натрію з відомою концентрацією з індикатором еріохром чорним Т [12], або проводили десорбцію ЕДТА з поверхні сорбенту 0,1 М хлоридною кислотою, а далі визначали кількість органічного вуглецю в десорбаті з використанням аналізатору загального органічного вуглецю фірми Shimadzu. Незалежно від способу визначення концентрації функціональних груп співпадали в обох випадках і складали 0,04-0,045 ммоль/г.

Нами були досліджені в статичному та динамічному режимах сорбційні характеристики СГ-ПГМГГ-ЕДТА по відношенню до іонів міді(II), нікелю(II), цинку(II), кобальту(II), кадмію(II) та свинцю(II). Сорбцію заліза(III) не вивчали, тому що утворення комплексів заліза з ЕДТА в розчинах відбувається в інтервалі значень pH 0,5-0,9 [5], при якому етилендіамінтетраацетат десорбується з поверхні СГ-ПГМГГ-ЕДТА.

Оптимальними умовами вилучення досліджуваних металів з розчинів є рН 3-6 (рис. 2). При цьому ступінь сорбції міді(II), нікелю(II), свинцю(II) і цинку(II) складає більше 99 %, а кобальту(II) і кадмію(II) – 95 %. Діапазон рН максимального вилучення іонів металів співпадає з діапазоном рН утворення їх комплексів з ЕДТА у водних розчинах [5]. Зниження ступеню вилучення іонів металів узгоджується з порядком зниження констант стійкості комплексів цих металів у розчині і при рН<2 пов'язано також з руйнуванням супрамолекулярних фрагментів внаслідок десорбції етилендіамінтетраацетату з поверхні сорбенту. Величини рН 50 %-ної сорбції катіонів металів складають 1,8; 1,9; 2,0; 2,2; 2,4 та 2,5 для Cu(II), Ni(II), Pb(II), Zn(II), Cd(II) і Co(II). При значеннях рН>7 спостерігається зменшення ступеню вилучення катіонів металів, що обумовлено утворенням в розчині різноманітних форм гідроксокомплексів металів та відсутністю їх взаємодії з комплексоутворюючими групами сорбенту.

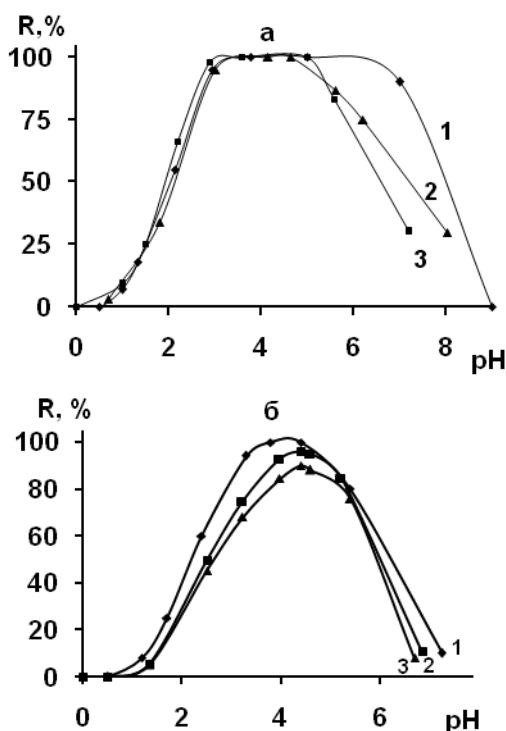


Рис. 2. Залежність сорбції на СГ-ПГМГ-ЕДТА від рН ($V=25 \text{ см}^3$, $m=0,5 \text{ г}$, $C_m=1 \cdot 10^{-5} \text{ М}$, $t=30 \text{ хв}$):

а) 1 – Cu(II), 2 – Ni(II), 3 – Pb(II); б) 1 – Zn(II), 2 – Cd(II), 3 – Co(II)

Дослідження кінетики сорбції металів на СГ-ПГМГ-ЕДТА показало, що сорбційна рівновага встановлюється досить швидко та не перевищує 5 хв при кімнатній температурі для всіх досліджуваних катіонів.

В оптимальних умовах сорбції були вивчені залежності сорбції металів від їх концентрації в розчині. На рис. 3 наведені ізотерми сорбції Cu(II), Ni(II), Pb(II), Zn(II), Cd(II) і Co(II). Ізотерми сорбції можуть бути віднесені до L-типу, що свідчить про наявність специфічної взаємодії іонів металів з поверхнею сорбенту та високої сорбційної здатності СГ-ПГМГ-ЕДТА по відношенню до низьких концентрацій досліджуваних металів. Максимальна ємність складає $0,04 \text{ ммоль/г}$ сорбенту. Співвідношення концентрації ЕДТА, закріпленої на поверхні СГ-ПГМГ, до концентрації досліджуваних металів дозволяє зробити висновок про утворення на поверхні комплексів складу $M:\text{ЕДТА}=1:1$. Дане співвідношення ідентичне складу комплексів металів з етилендіамінтетраацетатом натрію, що утворюються у водних розчинах [10]. Коефіцієнти розподілу Cu(II), Ni(II), Pb(II), Zn(II)

для СГ-ПГМГ-ЕДТА, розраховані з горизонтальних ділянок ізотерм сорбції, досягають значення $2 \cdot 10^4 \text{ дм}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$. Це свідчить про можливість проведення ефективного сорбційного концентрування досліджуваних металів із великих об'ємів розчинів, що містять їх низькі концентрації. Для Cd(II) та Co(II) коефіцієнти розподілу на порядок нижчі й становлять $1 \cdot 10^4 \text{ дм}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$.

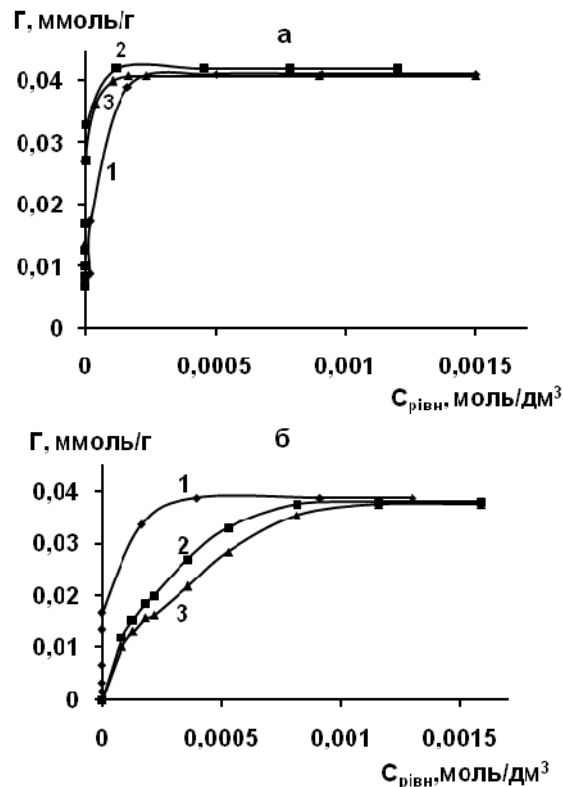


Рис. 3. Ізотерми сорбції катіонів металів на поверхні СГ-ПГМГ-ЕДТА ($V=25 \text{ см}^3$, $m=0,5 \text{ г}$, $t=10 \text{ хв}$, рН 4, $C_{\text{ЕДТА}}=0,045 \text{ ммоль/г}$):

а) 1 – Cu(II), 2 – Ni(II), 3 – Pb(II); б) 1 – Zn(II), 2 – Cd(II), 3 – Co(II)

Відомо, що ЕДТА утворює стійкі комплекси з катіонами кальцію та магнію, які містяться в природних водах в концентраціях, які на декілька порядків перевищують концентрації досліджуваних металів. Комплексопони цих металів утворюються у водних розчинах в широкому діапазоні рН від 4 до 12 [5].

В зв'язку з цим була досліджена сорбція перехідних металів в присутності різних концентрацій кальцію і магнію в статичних та динамічних умовах при різних значеннях рН, об'єму водневої фази, часу контакту фаз та швидкості пропускання розчину. Встановлено, що статичний метод концентрування мікроелементів мало-ефективний при наявності у водних розчинах навіть незначних концентрацій лужноземельних металів. В динамічних умовах сорбції при значеннях рН 3-4 та швидкості пропускання розчинів $0,5 \text{ см}^3/\text{хв}$ вилученню міді(II), нікелю(II), цинку(II), свинцю(II), кадмію(II) та кобальту(II) не заважають катіони кальцію та магнію, якщо їх сумарні концентрації не перевищують $0,25 \text{ г/дм}^3$. При великому вмісті лужноземельних металів у розчині їх вплив можна нівелювати збільшенням наважки сорбенту. Залежно від вмісту перехідних металів об'єм, що пропускають, можна змінювати в широких межах від 25 до 250 см^3 , сорбція при цьому залишається кількісною.

Як вказано [5], всі катіони 3d-елементів в двовалентному стані утворюють з ЕДТА при рН<3 протоновані комплексопони, стійкості яких, порівняно з непротонованими формами, зменшуються несуттєво. Таким чином, руйнування хелатної структури комплексу при де-

сорбції металів розчинами кислот не відбувається і при десорбції в розчин переходять комплексонати Cu(II), Ni(II), Zn(II), Pb(II), Cd(II) та Co(II).

Як було зазначено раніше, полігексаметиленгуанідин на поверхні силікагелю закріплений міцно та його десорбція навіть розчинами концентрованих кислот здійснюється лише на 5-10%. Це робить можливим відновлення супрамолекулярного шару сорбенту після десорбції катіонів перехідних металів шляхом повторного імпрегнування ЕДТА на поверхню СГ-ПГМГ.

Проведені дослідження покладені в розробку сорбційно-атомно-емісійного визначення кольорових та важких металів в питних та природних водах.

При визначенні міді(II), нікелю(II), свинцю(II), кадмію(II) та кобальту(II) методом "введено-знайдено" створювали модельні розчини. Для цього до 25 см³ води з рН 3,5 (створювали 0,1 М розчином HNO₃) вводили різні концентрації перехідних металів, 64 і 48 мкг/см³ Ca(II) та Mg(II), відповідно (середній вміст в питних водах). Розчин пропускали через колонку з 1 г сорбенту з середньою швидкістю 0,5 см³/хв, десорбували 10 см³ 1 М HNO₃ та визначали вміст металів в елюаті атомно-абсорбційним методом (табл. 1).

Таблиця 1

Результати визначення перехідних металів в модельних розчинах сорбційно-атомно-абсорбційним методом (n = 4, P = 0,95)

Cu(II)		Cd(II)		Co(II)		Ni(II)		Pb(II)	
Введено, мкг	Знайдено, мкг $\bar{x} \pm \Delta x (S_r)$	Введено, мкг	Знайдено, мкг $\bar{x} \pm \Delta x (S_r)$	Введено, мкг	Знайдено, мкг $\bar{x} \pm \Delta x (S_r)$	Введено, мкг	Знайдено, мкг $\bar{x} \pm \Delta x (S_r)$	Введено, мкг	Знайдено, мкг $\bar{x} \pm \Delta x (S_r)$
12,20	12,33±0,61	0,12	0,12 ± 0,01	3,5	3,5 ± 0,1	3,8	3,8 ± 0,1	3,41	3,64 ± 0,07
24,39	24,98±1,24	0,23	0,23 ± 0,01	7,5	6,8 ± 0,4	7,5	7,4 ± 0,2	6,81	6,15 ± 0,21
36,59	36,61±1,83	0,33	0,33 ± 0,01	10,6	10,1 ± 0,4	11,3	11,2 ± 0,3	10,22	9,59 ± 0,21
48,78	48,58±1,93	0,47	0,45 ± 0,01	14,2	14,2 ± 0,2	14,8	14,8 ± 0,7	13,63	13,46±0,54

При визначенні перехідних металів в криничній та водопровідній воді 100 см³ води з рН 3,5 пропускали через колонку з 2 г сорбенту з середньою швидкістю 0,5 см³/хв, десорбували 10 см³ 1М HNO₃ та визначали вміст металів в елюаті атомно-емісійним методом. Результати визначення міді(II), нікелю(II), цинку(II), свинцю(II), кадмію(II) та кобальту(II) в модельних розчинах свідчать про добру відтворюваність методики.

Досліджували можливість багатостадійної сорбції-десорбції перехідних металів СГ-ПГМГ-ЕДТА. Для цього через колонку, заповнену 2,0 г сорбентом, пропускали модельний розчин досліджуваних металів, десорбували комплекси [МЕДТА]²⁻ з поверхні СГ-ПГМГ 10 см³ 1М нітратною кислотою та промивали сорбент дистильованою водою до нейтральної реакції. Потім відновлювали супрамолекулярний шар, для цього пропускали 25 см³ 0,02 М розчин ЕДТА з рН 3 з середньою швидкістю 0,5 см³/хв та відмивали одержаний СГ-ПГМГ-ЕДТА дистильованою водою від надлишку етилендіамінтетраацетату натрію. Через готовий сорбент знову пропускали модельний розчин перехідних металів і процедуру повторювали 8 разів. Ступінь вилучення Cu(II), Ni(II), Zn(II), Pb(II), Cd(II) та Co(II) із модельних розчинів у всіх випадках становила 99-100%, десорбція також проходила кількісно.

Розроблений нами супрамолекулярний сорбент на основі силікагелю, імпрегнованого полігексаметиленгуанідом з функціональними групами етилендіамінтетраоцтової кислоти, не поступається за своїми сорбційними характеристиками хімічно модифікованим силікагелям з іміндіацетатними групами [6-9], однак його значною перевагою є простота синтезу, невисока вартість витратних матеріалів та відсутність токсичних компонентів.

Список використаних джерел

1. Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Колпакова И.Д. Комплексоны. М.: Химия, 1970, 416 с.

Dyatlova N.M., Temkina V.Ja., Kolpakova. I.D. Complexing agents. Moscow, Chemistry, 1970, 416 p. (in Russian).

2. Цизин Г.И., Формановский А.А., Михура И.В. Журн. неорг. химии, 1990, 35, №4, 960-966.

Cizin G.I., Formanovskij A.A., Mihura I.V. Zhurnal neorganicheskoy himii, 1990, 35(4), 960-966 (in Russian).

3. Кудрявцев Г.В., Иванов В.М., Лисичкин Г.В. Докл. АН СССР, 1980, 250, № 3, 635-638.

Kudrjavcev G.V., Ivanov V.M., Lisichkin G.V. Dokl. AN SSSR, 1980, 250(3), 635-638 (in Russian).

4. Лисичкин Г.В., Кудрявцев Г.В., Иванов В.М., Фигуровская В.Н. Журн. ВХО им. Д.И. Менделеева, 1979, 24, № 3, 294-295.

Lisikin G.V., Kudrjavcev G.V., Ivanov V.M., Figurovskaja V.N. Zhurn. VHO im. D.I. Mendeleeva, 1979, 24(3), 294-295 (in Russian).

5. Кудрявцев Г.В., Лисичкин Г.В., Сапожников Ю.А., Кузнецов Р.А. Авт. свид. СССР, № 850204, Бюл. изобр., 1981, № 28.

Kudrjavcev G.V., Lisichkin G.V., Sapozhnikov Ju.A., Kuznecov R.A. Avt. svid. SSSR, № 850204, Bjul. izobr., 1981, 28 (in Russian).

6. Иванов А.В., Фигуровская В.Н., Иванов В.М. Вестн. Моск. Ун-та. Сер. 2. Химия, 1992, 33, №6, 570-574.

Ivanov A.V., Figurovskaja V.N., Ivanov V.M., Vestn. Mosk. Un-ta. Ser. 2. Himija., 1992, 33(6), 570-574 (in Russian).

7. Органические реактивы для определения неорганических ионов, Ni. – М.: НИИТЭХИМ, 1970, 68с.

Organic reagents for the determination of inorganic ions, Ni. Moscow, NIITeHIM, 1970, 68 p. (in Russian).

8. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. М.: Химия, 1970, 360 с.

Shvarcenbah G., Flashka G. Complexometric titration. Moscow, Chemistry, 1970, 360 p. (in Russian).

9. Giles C.N., McEvans T.H., Nakhva S.N., Smith D. J. Chem. Soc., 1960, 9, 3932-3943.

10. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1989, 448 с.

Lur'e Ju.Ju. Reference book on analytical chemistry, Moscow, Chemistry, 1989, 448 p. (in Russian).

11. ГОСТ 2874-82 "Вода питна". HOST 2874-82 "Voda pytna" (in Ukrainian).

12. ДсанПін-96 "Вода питна. Гігієнічні вимоги до якості води централізованого господарсько-питного водопостачання".

DsanPin-96 "Voda pytna. Hihienichni vymohy do yakosti vody tsentralizovanoho hospodars'ko-pytnoho vodopostachannia" (in Ukrainian).

13. ДСТУ 4808:2007 "Джерела централізованого питного водопостачання. Гігієнічні та екологічні вимоги щодо якості води і правила вибирання".

DSTU 4808:2007 "Dzherela tsentralizovanoho pytnoho vodopostachannia. Hihienichni ta ekolohichni vymohy schodo yakosti vody i pravyla vybyrannia" (in Ukrainian).

Надійшла до редколегії 19.03.15

А. Трофимчук, д-р. хим. наук, Е. Андрианова, канд. хим. наук
КНУ имени Тараса Шевченко, Киев
Е. Сирьк асп., olena-siryk@yandex.ua
Институт биокolloидной химии им. Ф.Д.Овчаренка НАН Украины, Киев

ИЗВЛЕЧЕНИЕ МИКРОКОЛИЧЕСТВ МЕТАЛЛОВ ИЗ РАСТВОРОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СОРБЕНТА ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНО МОДИФИЦИРОВАННОГО ПОЛИГЕКСАМЕТИЛЕНГУАНИДИНОМ И ТРИЛОНОМ В

Получен сорбент с супрамолекулярной структурой на основе силикагеля последовательно модифицированного полигексаметиленгуанидином и динатриевой солью этилендиаминтетрауксусной кислоты. Исследована сорбционная способность полученного сорбента по отношению к ионам меди(II), никеля(II), цинка(II), кобальта(II), кадмия(II) и свинца(II) в статическом и динамическом режимах. Проведенные исследования положены разработке сорбционно-атомно-эмиссионного определения металлов в питьевых и природных водах.

Ключевые слова: сорбция, силикагель, Трилон В, переходные металлы.

A. Trokhymchuk, Dr. Sci., O. Andrianova, PhD
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv
O. Siryk, PhD Student, olena-siryk@yandex.ua
F.D. Ovcharenko Institute of Biocolloidal Chemistry, NAS of Ukraine, Kyiv

EXTRACTION OF TRACE METALS FROM SOLUTIONS USING SORBENT SEQUENTIALLY MODIFIED BY POLYHEXAMETHYLENE GUANIDINE AND TRILON B

Supramolecular sorbent, based on silica gel (SG) sequentially modified with polyhexamethylene guanidine (PHMG) and disodium salt of ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA), was obtained. It is found that EDTA sorption considerably depends on the acidity of the solution and is maximum at pH of 2.7-3.0. Quantitative desorption of EDTA from SG-PHMG-EDTA surface occurs in a medium of 0.1 M HCl or HNO₃ solutions. This allows to desorb complexes of metals from SG-PHMG-EDTA surface and to conduct their following determination in eluate.

Investigated sorptivity of SG-PHMG-EDTA sorbent in relation to ions of copper(II), nickel(II), zinc(II), cobalt(II), cadmium(II) and lead(II) in static and dynamic modes. The optimal conditions for extraction of the studied metals from solutions are at pH 3-6. Upon that degree of sorption of copper(II), nickel(II), lead(II) and zinc(II) is more than 99%, and of cobalt(II) and cadmium(II) – 95%. The pH range of maximum metal ions extraction coincides with pH range of complex formation with EDTA in aqueous solutions. The pH value of 50%-sorption of Cu(II), Ni(II), Pb(II), Zn(II), Cd(II) and Co(II) are 1.8; 1.9; 2.0; 2.2; 2.4 and 2.5 respectively. This raises the investigation of sorption of transition metals over different concentrations of calcium and magnesium in static and dynamic conditions at various pH values, the volume of aqueous phase, the contact time of the phases and the sampling flow rate. Calcium and magnesium ions do not interfere with quantitative recovery of studied metals in dynamic sorption conditions at pH 3-4 if their total concentration is less than 0.25 g/dm³.

Our supramolecular sorbent based on silica gel impregnated with polyhexamethylene guanidine and functional groups of ethylenediaminetetraacetic acid is highly competitive with its sorption characteristics to chemically modified silica gel with iminodiacetic acid groups, but its advantage is the ease of synthesis without the use of toxic components and low cost of consumables.

Keywords: sorption, silica gel, Trilon B, transition metals.

УДК (543.054+544.723.21):631.417.2

Р. Линник, канд. хим. наук, linnik_ros@univ.kiev.ua,
КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

ГУМІНОВІ КИСЛОТИ, АДСОРБОВАНІ НА ПОВЕРХНІ СИЛІКАГЕЛЯ, МОДИФІКОВАНОГО ЧЕТВЕРТИННОЮ АМОНІЙНОЮ СІЛЛЮ, ДЛЯ ВИЛУЧЕННЯ ЦИНКУ З ПРИРОДНИХ ВОД

Досліджено сорбцію гумінових кислот силікагелем, модифікованим тетрадециламоній нітратом. На підставі отриманих результатів запропоновано методику нековалентної іммобілізації гумінових кислот на поверхні модифікованого кремнезему. Вивчено стійкість отриманого у такий спосіб сорбенту у розчині з різним рН та концентрацією фонових електролітів. На прикладі цинку(II) встановлено, що після закріплення гумінових кислот на поверхні силікагелю їх функціональні угруповання залишаються доступними для взаємодії з іонами металів. Можливість використання сорбенту, послідовно функціоналізованого тетрадециламоній нітратом і гуміновими кислотами, для вилучення цинку перевірено на прикладі водопровідної води.

Ключові слова: гумінові кислоти, тетрадециламонію нітрат, нековалентна іммобілізація, силікагель, цинк.

Вступ. Якість природних вод, зокрема й питних, має важливе значення для життєдіяльності людини. Однією з пріоритетних груп хімічного забруднення водних об'єктів вважаються сполуки металів, оскільки вони не зазнають деструкції у водному середовищі і здатні до накопичення водяними рослинами і тваринами. Високий вміст металів обумовлює порушення обміну речовин у організмі, спричиняє розлад нервової системи й патологічні зміни у внутрішніх органах і тканинах. Саме тому особливої актуальності набуває проблема очищення природних вод від металів-токсикантів, а розробка технологій і матеріалів, придатних для її ефективного розв'язання, є невідкладним завданням сьогодення.

Відомо, що гумусові речовини (ГР) здатні зв'язувати іони металів у стійкі комплексні сполуки, значно знижуючи їхню токсичність. За своєю природою ГР – це суміш природних органічних полімерів з нерегулярною будовою, високим ступенем неупорядкованості структури і полідисперсністю молекулярних мас [1, 2]. Унікальна будова, а саме наявність гідрофобного "ароматичного

каркасу" та великої кількості гідрофільних функціональних угруповань, обумовлюють здатність сполук цього класу до іонних і донорно-акцепторних взаємодій, утворення водневих зв'язків, виконання транспортної і протекторної функцій у біосфері. Природне походження цих речовин робить їх екологічно безпечними для довкілля, а широке розповсюдження у природі забезпечує доступність для застосування. Проте висока розчинність ГР при рН >2 заважає безпосередньому їх використанню для створення нових ефективних рекультиваційних технологій для природних вод. Вирішення цієї проблеми – іммобілізація ГР на поверхні твердих носіїв з метою отримання сорбентів для вилучення іонів металів із природних вод. Такими носіями слугують цеоліти [3], хітин [4], різного роду полімерні композити [5, 6], наночастинки Fe₃O₄ [7, 8], силікагель (СГ) [9–11]. Останній вигідно вирізняється серед інших матеріалів для іммобілізації ГР своєю стійкістю у широкому діапазоні температур і рН, характеризується високим значенням площі поверхні. Такі гібридні сорбенти поєднують висо-

ку механічну, термічну й хімічну стійкість СГ з унікальними комплексоутворюючими властивостями ГР. Для їхнього отримання використовують різні підходи. Найпоширеніший спосіб ковалентного прищеплення на поверхні СГ, попередньо обробленого органосиланами. Так можна отримати сорбенти з високим вмістом ГР на поверхні, які стійкі до дії кислот, лугів і електролітів. Основний недолік способу – складна й тривала (до 24 годин) процедура отримання сорбенту, що складається з декількох етапів і передбачає виконання реакцій у середовищі безводних органічних розчинників при підвищеній температурі [12, 13]. ГР – це поліфункціональні поліелектроліти, які містять заряджені функціональні групи, серед яких домінують карбоксильні групи [1]. На цьому ґрунтується адсорбційне закріплення ГР на додатно зарядженій поверхні амінопропілкремнезему [14, 15]. Проте сорбент, отриманий у такий спосіб, недостатньо стійкий за високим значенням рН і концентрації електроліту [12]. Пошук нових простих і зручних способів закріплення ГР на поверхні твердих носіїв і дослідження комплексоутворювальних властивостей іммобілізованих ГР є невід'ємною передумовою їхнього використання як природних детоксикантів у рекультивационних технологіях. Метою даної роботи було отримання сорбенту на основі СГ, послідовно модифікованого четвертинною амонійною сіллю, і ГР, що характеризувався б високою сорбційною ємністю щодо іонів металів, а також простотою і експресністю отримання.

Матеріали і методи дослідження. В роботі використовували H_2SO_4 , KOH , KCl , CaCl_2 кваліфікації "ос. ч."; хлороформ, гексан кваліфікації "хч"; тетрадециламонію нітрат (ТДАН) кваліфікації "ч.д.а." Боратний (рН 9,18) та ацетатні буферні розчини готували згідно з рекомендаціями [16] з препаратів кваліфікації "хч". Розчин гумінових кислот (ГК) готували розчиненням наважки препарату Fluka (Німеччина) в 0,4 ммоль/л розчині KOH . Отриманий розчин фільтрували крізь мембранний фільтр (Millipore, Ірландія) з діаметром пор 0,45 мкм за допомогою водоструминного насоса. Для приготування розчинів використовували бідистильовану воду, отриману перегонкою дистилату у кварцевому посуді відповідно до методики [17]. Як матрицю для закріплення ГК використовували мезопоруватий кремнезем SG-60 (Merck, Німеччина; $S_{\text{пит}}=490 \text{ м}^2/\text{г}$, $d_{\text{пор}}=6,0 \text{ нм}$, $\text{pH}_{\text{суспензії}}=6,5-7,5$).

Для контролю за рН розчинів використовували іономір Експерт-001 (Росія) зі скляним комбінованим електродом ЭСК-10614 (Измерительная техника, Росія). Спектри поглинання та флуоресценції розчинів реєстрували відповідно за допомогою спектрофотометра UNICO 2800 UV-Vis та люмінесцентного спектрометра Perkin Elmer LS 55 з ксеноновою імпульсною лампою. Для перемішування суспензій сорбенту використовували магнітні мішалки MM-5 (Україна) і ПЭ-6100 (Екрос, Росія). Відокремлювали сорбент від розчину шляхом центрифугування за допомогою лабораторної центрифуги ОПН-3 (Киргизстан).

Модифікацію СГ ТДАН здійснювали з хлороформно-гексанового розчину у статичному режимі відповідно до методики [18]. Ємність сорбенту (СГ-ТДАН) за модифікатором становила $25 \pm 1 \text{ мкмоль/г}$.

Сорбцію ГК немодифікованим та модифікованим ТДАН кремнеземом досліджували за статичних умов. Для цього 10,0 мл розчину ГК певної концентрації та кислотності і вмістом KCl 0,1 моль/л перемішували за допомогою магнітної мішалки впродовж 1–60 хв з $(0,010-0,200) \pm 0,001 \text{ г}$ сорбенту. Сорбент відокремлювали центрифугуванням і висушували на повітрі. Концентрацію ГК у розчині до та після контакту з сорбентом визна-

чали за власною флуоресценцією. Для цього реєстрували спектри флуоресценції розчинів у кварцевих кюветах з $l = 10 \text{ мм}$ в інтервалі довжин хвиль 330–580 нм при $\lambda_{\text{збудж}} = 305 \text{ нм}$. Вміст ГК визначали за градувальним графіком, побудованим у координатах "Інтенсивність флуоресценції I, відн. од. – концентрація ГК, мг/л".

Ступінь вилучення (Γ , %) та ємність сорбенту за адсорбатом (a , моль/г) розраховували за формулами:

$$\Gamma = \frac{(C - [C])}{C} \cdot 100, \\ a = \frac{(C - [C]) \cdot V}{m},$$

де C та $[C]$ – відповідно початкова та залишкова (рівноважна) концентрація адсорбату, моль/л; V – об'єм розчину, л; m – маса сорбенту, г.

Вплив кислотності середовища та концентрації фоновому електроліту на величину десорбції ГК з поверхні модифікованого сорбенту вивчали за статичних умов. Наважку СГ-ТДАН з адсорбованими ГК масою $0,020 \pm 0,001 \text{ г}$ переносили у стакан ємністю 50 мл, доливали 10,0 мл водного розчину з певним значенням рН (3,9; 4,8; 5,6; 6,6; 9,2) або з певною концентрацією KCl (0,25; 0,50; 0,10 та 1,00 моль/л) та перемішували отриману суспензію за допомогою магнітної мішалки впродовж 60 хв. Сорбент відокремлювали центрифугуванням і визначали у фільтраті концентрацію десорбованих ГК флуоресцентним методом як описано вище.

Величину десорбції (D , %) розраховували за формулою:

$$D = \frac{C \cdot V}{a \cdot m} \cdot 100,$$

де C – концентрація ГК у розчині після контакту з сорбентом, мг/л; a – ємність сорбенту за ГК, мг/г; V – об'єм розчину, л; m – маса сорбенту, г.

Взаємодія Zn(II) з іммобілізованими ГК залежно від рН розчину, тривалості перемішування суспензії сорбенту досліджували за статичних умов. Для цього готували розчини з концентрацією Zn(II) 0,5 мг/л. Потрібне значення рН встановлювали додаванням 0,01 і 0,1 моль/л розчинів KOH або H_2SO_4 і контролювали за допомогою скляного електроду. Відбирали 10,0 мл отриманого розчину в скляні стакани ємністю 50 мл, додавали наважку силікагелю, модифікованого ГК, масою $0,020 \pm 0,001 \text{ г}$ і перемішували з використанням магнітної мішалки впродовж 1–30 хв. Після відокремлення основної маси сорбента, розчин центрифугували. Рівноважну концентрацію Zn(II) у розчині до та після контакту з сорбентом визначали спектрофотометричним методом з 4-(2-піридиллазо)резорцином (ПАР) при рН 9,18 [19]. Вміст цинку знаходили за градувальним графіком, побудованим у координатах "Оптична густина розчину при $\lambda=495 \text{ нм}$ – концентрація цинку, мкг/л". Взаємодія Zn(II) з іммобілізованими ГК залежно від концентрації металу у розчині вивчали аналогічно. Готували серію розчинів з різною концентрацією цинку і рН 5,0. Після контакту розчинів з наважкою модифікованого ГК силікагелю впродовж 30 хв відокремлювали сорбент, розчин центрифугували і визначали залишкову концентрацію Zn(II) спектрофотометричним методом як описано вище.

Результати та їхнє обговорення. При рН 3–10 ступінь вилучення ГК з водних розчинів немодифікованим СГ не перевищує 3–7% (рис. 1). Відомо [20], що іммобілізація на поверхні СГ високомолекулярних четвертинних амонієвих солей надає сорбенту аніонообмінних властивостей. Так, цеоліти, модифіковані гексадецилтриметиламоній бромідом характеризуються значно ви-

щою, порівняно з немодифікованим матеріалом, спорідненістю до ГК [3]. Автори [21] використали сорбент, модифікований цетилпіридиній бромідом і ГК, для вилучення іонів Cu(II) з водних розчинів. Нами було використано як модифікатор ТДАН, закріплення якого на поверхні СГ здійснювали шляхом нековалентної іммобілізації з суміші органічних розчинників [18]. З рис. 1 видно, що залежно від рН розчину СГ-ТДАН вилучає від 80 до 45% ГК (рис. 1). В подальшому сорбцію ГК вивчали при рН 3,0, і 7,0.

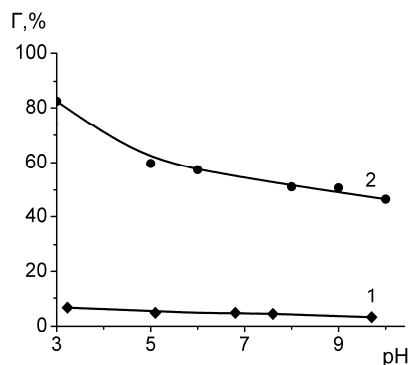


Рис. 1. Сорбція ГК немодифікованим (1) та модифікованим ТДАН (2) СГ залежно від рН розчину.
 $C_{\text{ГК}} = 5 \text{ мг/л}$; $m = 0,020 \text{ г}$; $\tau = 60 \text{ хв}$; $V = 10,0 \text{ мл}$;
 $C_{\text{КСІ}} = 0,09 \text{ моль/л}$

Враховуючи активні групи поверхні немодифікованого і модифікованого СГ можна припустити, що значний внесок у механізм закріплення ГК на поверхні вносить електростатична взаємодія між кислотними групами молекул ГК (карбоксильними, фенольними тощо) і четвертинним амонійним нітрогеном іммобілізованого ТДАН (рис. 2). Однак не слід нехтувати й внеском гідрофобної взаємодії, зокрема за рахунок сил Ван дер Ваальса, а також можливістю взаємодії ГК з іммобілізованим ТДАН за розподільчим механізмом. Подібне припущення щодо механізму іммобілізації ГК висловлюють й автори [3], досліджуючи адсорбцію ГК на поверхні цеоліту, модифікованого гексадецилтриметиламоній бромідом. Підтвердженням цьому може бути адсорбція ГК на поверхні немодифікованого СГ, а також характер залежності ступеня вилучення ГК немодифікованим і модифікованим СГ від рН розчину. У кислому середовищі кислотні функціональні групи ГК будуть здебільшого недисоційовані. Збільшення рН розчину сприятиме зростанню кількості дисоційованих груп, а, отже, заряджених негативно груп. У такому випадку ступінь вилучення ГК за рахунок електростатичної взаємодії мав би зростати. Проте спостерігається зворотний ефект (рис. 1), що можна пояснити зменшенням внеску гідрофобної взаємодії [3]. Крім того, на ступінь вилучення може впливати й конформація молекул ГК, яка, як відомо, також залежить від рН. Зокрема у кислому середовищі вони можуть мати сферичну структуру, а при збільшенні рН набувати лінійної будови [22].

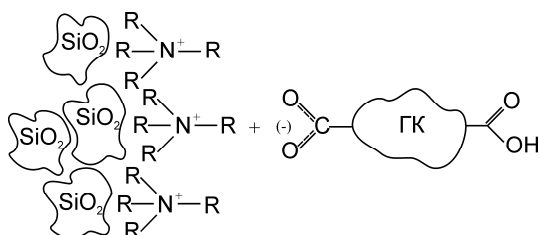


Рис. 2. Схема іммобілізації ГК на поверхні СГ-ТДАН за рахунок електростатичної взаємодії.

Відомо [1], що з одновалентними катіонами, такими як K^+ , Na^+ , NH_4^+ , ГК утворюють розчинні комплекси, в той час як в присутності двозарядних іонів (наприклад Ca^{2+}) можуть утворювати нерозчинні осадки. Нами було з'ясовано вплив KCl , NaCl і CaCl_2 на сорбцію ГК. Як з'ясувалося, вплив хлориду натрію практично не відрізняється від впливу хлориду калію. Додавання хлориду кальцію істотно не підвищує ступінь вилучення ГК. Тому в подальшому як фоновий електроліт використовували розчин KCl . Дослідження сорбції ГК модифікованим СГ залежно від тривалості перемішування суспензії сорбенту свідчить про досить швидке встановлення рівноваги. Так, при сорбції з розчину з рН 3,0 час встановлення рівноваги не перевищує 10 хв (рис. 3). При сорбції ГК з розчину з рН 7,0 для встановлення рівноваги необхідно більше часу – 30–40 хв. Ізотерми сорбції, наведені на рис. 4, можуть свідчити про різний механізм взаємодії ГК з модифікованим СГ при різних рН. Максимальна сорбційна ємність отриманих сорбентів на ділянці ізотерм, що відповідає мономолекулярній адсорбції, становить 11,4 (рН 3,0) та 7,1 (рН 7,0) мг/г.

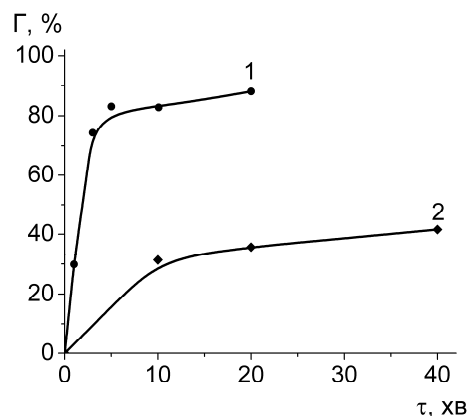


Рис. 3. Сорбція ГК модифікованим ТДАН СГ при рН 3,0 (1) і 7,0 (2) залежно від тривалості перемішування суспензії.
 $C_{\text{ГК}} = 5,0 \text{ мг/л}$; $m = 0,020 \text{ г}$; $C_{\text{КСІ}} = 0,09 \text{ моль/л}$; $V = 10,0 \text{ мл}$.

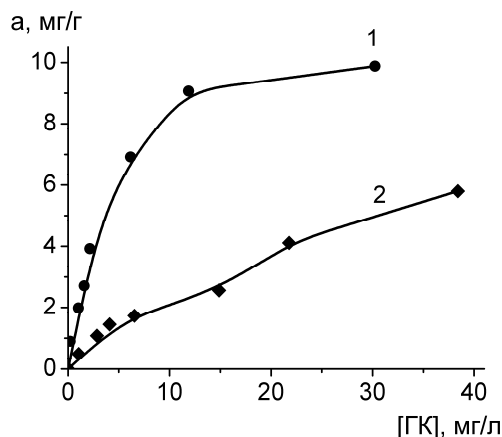


Рис. 4. Ізотерма сорбції ГК модифікованим ТДАН СГ.
 $m = 0,020 \text{ г}$; $C_{\text{КСІ}} = 0,09 \text{ М}$; $V = 10,0 \text{ мл}$; $\tau = 60 \text{ хв}$; $T = 293 \pm 1 \text{ К}$;
 рН: 3,0 (1); 7,0 (2)

На підставі одержаних результатів розроблено методику іммобілізації ГК на поверхні силікагелю. Для отримання сорбенту з ємністю за ГК 3,5 мг/г у конічну колбу ємністю 500 мл вносять 250 мл 20 мг/л розчину ГК з рН 7,0, додають розчин KCl , щоб його концентрація становила 0,09 моль/л, та наважку силікагелю, модифіковано-го ЧАС, масою 0,500 г. Вміст колби перемішують з вико-

ристанням магнітної мішалки впродовж 60 хв., сорбент відокремлюють і висушують до повітряносухого стану.

Для з'ясування можливості використання іммобілізованих ГК для вилучення іонів металів з природних вод було досліджено їхню десорбцію з поверхні СГ-ТДАН залежно від рН розчину та концентрації фоновому електроліту. При рН 5–7 ступінь десорбції ГК з поверхні сорбенту, модифікованого при рН 7,0, не перевищує 15%. У розчині з концентрацією хлориду калію менше 0,25 моль/л з поверхні СГ-ТДАН десорбується не більше 30–35% ГК.

Взаємодія цинку з іммобілізованими ГК. Взаємодію отриманого функціоналізованого сорбенту з іонами цинку вивчали за статичних умов. Як з'ясувалося, комплексоутворювальні властивості ГК щодо іонів цинку зберігаються після їх іммобілізації на поверхні СГ. Це вказує на те, що після закріплення на поверхні СГ функціональні угруповання ГК залишаються доступними для взаємодії з металом. Ступінь вилучення цинку з водного розчину в інтервалі рН 5–8 становить майже 100% (рис. 5). Подальші дослідження взаємодії металу з іммобілізованими ГК проводили при рН 5,0 з метою уникнення гідролізу металу [23]. За такого значення рН тривалість встановлення рівноваги комплексоутворення становить 20–25 хв. Ізотерма сорбції цинку функціоналізованим СГ на початковій ділянці належить до Н-типу (рис. 6), що свідчить про високу спорідненість іммобілізованих ГК до іонів металу.

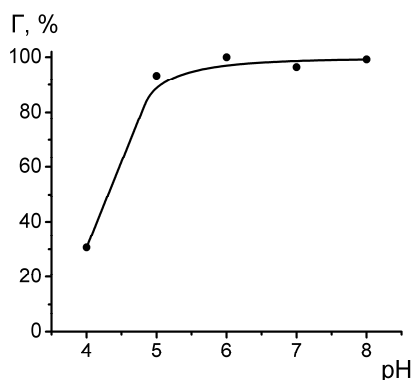


Рис. 5. Сорбція цинку модифікованим ГК силікагелем залежно від рН розчину.

$a_{ГК} = 3,6 \text{ мг/г}$; $m = 0,020 \text{ г}$; $\tau = 30 \text{ хв}$, $V=10,0 \text{ мл}$, $C_{Zn} = 0,5 \text{ мг/л}$.

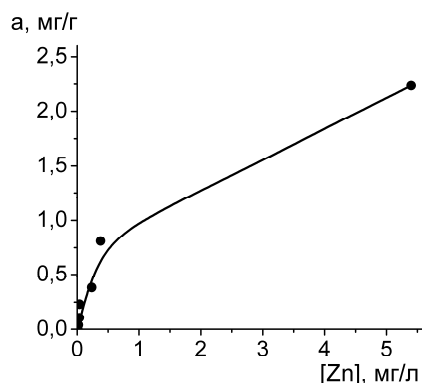


Рис. 6. Ізотерма сорбції Zn(II) модифікованим ГК силікагелем.

$a_{ГК} = 3,6 \text{ мг/г}$; $m = 0,020 \text{ г}$, $V=10,0 \text{ мл}$; $pH = 5,0$; $\tau = 30 \text{ хв}$; $T = 295 \pm 1 \text{ К}$.

Відомо, що комплексоутворення з іонами металів призводить до гасіння флуоресценції ГР, зокрема й ГК [24]. Таке явище спостерігалось нами при дослідженні взаємодії Zn(II) з ГК у розчині. Однак при дослідженні взаємодії металу з ГК у гетерогенній системі було вста-

новлено, що зв'язування іонів цинку іммобілізованими ГК супроводжується зростанням інтенсивності їхньої флуоресценції (рис. 7), що може бути використане для визначення вмісту металу в природних водах сорбційно-флуоресцентним методом.

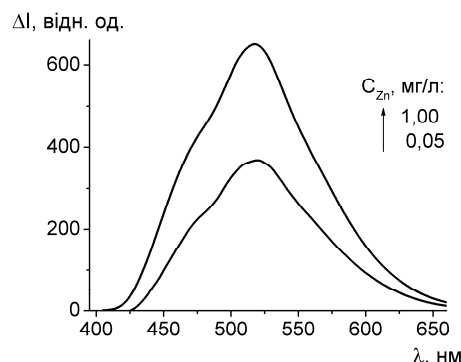


Рис. 7. Спектри флуоресценції сорбентів з ГК, оброблених розчином цинку з різною концентрацією.

$a_{ГК} = 3,6 \text{ мг/г}$; $m = 0,02 \text{ г}$; $pH = 5,0$.

Отримані сорбенти було використано для вилучення ГК з природних вод, а також для вилучення цинку з водопровідної води. У першому випадку використовували СГ-ТДАН, у другому – СГ, послідовно модифікований ТДАН і ГК. Пробу води, відібрану з озера в Пуці-Водиці (м. Київ, Оболонський район), попередньо фільтрували крізь мембранний фільтр з діаметром пор 0,45 мкм. Фільтрат об'ємом 10 мл переносили у скляний стакан, додавали наважку модифікованого сорбенту і перемішували впродовж 60 хв. Ці ж операції було виконано для проб, до яких додатково було внесено 5 та 10 мг/л ГК. Після контакту з сорбентом вміст ГР в усіх пробах зменшився майже втричі, порівняно з вмістом до контакту з сорбентом (табл. 1). Це свідчить про перспективність використання запропонованого нами підходу для вилучення ГК, як можливого етапу підготовки води для технологічних або інших потреб.

Таблиця 1

Результати визначення вмісту ГК і Zn(II) у пробах озерної та водопровідної води до (I) та після (II) контакту з функціоналізованими сорбентами

Компонент	Введено, мг/л	Знайдено, мг/л	
		I	II
ГК	0	9±1	3±1
	5,0	15±2	5±1
	10,0	20±1	7±2
Zn	0	0,16±0,06	0,05±0,01
	1,0	1,1±0,2	0,4±0,1

Можливість використання сорбенту, функціоналізованого ЧАС і ГК, для вилучення цинку перевірено на прикладі водопровідної води. Воду з водопровідного крану попередньо зливали впродовж 40 хв і відбирали необхідний об'єм. Доводили рН проби до 5,0, додавали наважку сорбенту, модифікованого ЧАС і ГК і перемішували впродовж 30 хв. Відокремлювали сорбент і визначали вміст цинку методом атомно-абсорбційної спектроскопії. Ці ж операції було виконано для проби, до якої додатково було внесено 1 мг/л Zn(II). В результаті обробки вміст металу у пробах знижувався майже у 3 рази (табл. 1).

Висновки. Сорбент на основі СГ, модифікований ТДАН, виявився перспективним матеріалом для іммобілізації ГК. Закріплення останніх на поверхні твердої матриці розширює можливість використання цих природних детоксикантів для вилучення іонів металів з природних вод. Функціональні групи іммобілізованих ГК

зберігають здатність до взаємодії з іонами металів, про що свідчать результати дослідження сорбції Zn(II) на поверхні отриманого сорбенту.

Автор висловлює подяку завідувачу кафедри аналітичної хімії Київського національного університету імені Тараса Шевченка д-ру хім. наук, проф. О.А. Запорожець за участь у обговоренні результатів дослідження і підготовці матеріалу статті, а також магістру С.В. Кондратенко за допомогу при виконанні експерименту.

Список використаних джерел

1. Попов А.И. Гуминовые вещества: свойства, строение, образование. Под ред. Е.И. Ермакова. СПб.: Изд-во С.-Петерб. ун-та, 2004, 248 с.
2. Popov A.I. Humic substances: properties, structure, formation. Ed. by E.I. Ermakov. St. Petersburg, Saint Petersburg University Publisher, 2004, 248 p. (In Russian).
3. Zhan Y., Lin J., Qiu Y., Gao N., Zhu Z. Front. Environ. Sci. Engin. China., 2011, 5(1), 65–75.
4. Santosa S.J., Sundari S., Sudiono S., Rahmanto W. H. e-J. Surf. Sci. Nanotech., 2006, 4, 46–52.
5. Anirudhan T.S., Suchithra P.S. Chem. Eng. J., 2010, 156, 146–156.
6. Chen J.H., Ni J.C., Liu Q.L., Li S.X. Desalination, 2012, 285, 54–61.
7. Liu J.F., Zhao Z.S., Jiang G.B. Environ. Sci. Technol., 2008, 42, 6949–6954.
8. Bayrakci M., Gezici O., Bas S.Z. Ozmen M., Maltas E. Mater. Sci. Eng., C, 2014, 42, 546–552.
9. Klavins M., Eglite L. Colloid Surfaces Physicochem. Eng. Aspect., 2002, 203, 47–54.
10. Emy G.L., Gonçalves B.M., Esteves V.I. J. Chromatogr. A, 2013, 1306, 104–108.
11. Stathi P., Deligiannakis Y. J. Colloid Interface Sci., 2010, 351, 239–247.
12. Koopal L.K., Yang Y., Minnaard A.J., Theunissen P.L.M., Van Riemsdijk W.H. Colloid Surfaces Physicochem. Eng. Aspect., 1998, 141, 385–395.
13. Prado A.G.S., Miranda B.S., Dias J.A. Colloid Surfaces Physicochem. Eng. Aspect., 2004, 242, 137–143.
14. Marko-Varga G., Csiky I., Jönsson J.Å. Anal. Chem., 1984, 56, 2066–2069.
15. Szabó G., Farkas G., Bulman R.A. Chemosphere, 1992, 24, 403–412.
16. Lurie J. Handbook of Analytical Chemistry. Mir Publishers, Moscow, 1975, 488 p.
17. Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М.: Изд-во АН СССР, 1962, 311 с.
18. Korostelev P.P. Preparation of solutions for chemical and analytical works. Moscow, Izd-vo AN SSSR, 1962, 311 p.
19. Zaporozhets O.A., Zin'ko L.S., Kachan I.A. J. Anal. Chem., 2007, 62, 1146–1150.
20. Иванов А.В., Фигуровская В.Н., Иванов В.М. Вестн. моск. ун-та. сер.2. Химия, 1992, 33(6), 570–574.
21. Ivanov A.V., Figurovskaja V.N., Ivanov V.M. MSU Vestnik. Series 2. Chemistry, 1992, 33(6), 570–574 (In Russian).
22. Zaporozhets O.A., Nadzhafova O.Yu., Zubenko A.I., Sukhan V.V. Talanta, 1994, 41, 2067–2071.
23. Lin J., Zhan Y., Zhu Z. Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 2011, 384, 9–16.
24. Myneni S.C.B., Brown J.T., Martinez G.A., Meyer-Ilse W. Science, 1999, 286, 1335–1337.
25. Baes C.F., Jr., Mesmer R.E. The Hydrolysis of Cations. New York, Wiley-Interscience, 1976, 489 p.
26. Provenzano M.R., D'Orazio V., Jerzykiewicz M., Senesi N. Chemosphere, 2004, 55, 885–892.

Надійшла до редколегії 18.06.15

Р. Линник, канд. хім. наук, linnik_ros@univ.kiev.ua
КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

ГУМИНОВЫЕ КИСЛОТЫ, АДсорбированные на Поверхности Силикагеля, Модифицированного Четвертичной Аммониевой Солью, для Извлечения Цинка из Природных Вод

Исследована сорбция гуминовых кислот силикагелем, модифицированным нитратом тетрадециламмония. На основании полученных результатов предложена методика нековалентной иммобилизации гуминовых кислот на поверхности модифицированного кремнезема. Изучена устойчивость полученного таким путем сорбента в растворе с различным рН и концентрацией фоновых электролитов. На примере цинка(II) установлено, что после закрепления гуминовых кислот на поверхности силикагеля их функциональные группы сохраняют доступность для взаимодействия с ионами металлов. Возможность использования сорбента, последовательно функционализированного нитратом тетрадециламмония и гуминовыми кислотами, для извлечения цинка проверена на примере водопроводной воды.

Ключевые слова: гуминовые кислоты, нитрат тетрадециламмония, нековалентная иммобилизация, силикагель, цинк.

R. Linnik, PhD, linnik_ros@univ.kiev.ua
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

HUMIC ACID ADSORBED ONTO SILICA GEL SURFACE, MODIFIED WITH A QUATERNARY AMMONIUM SALT, FOR THE ZINC REMOVAL FROM NATURAL WATERS

Humic substances are naturally occurring, biogenic organic matter that promote the detoxification both organic and inorganic compounds in aquatic ecosystems. They have not been widely used in remediation of natural waters due to the fact that it is difficult to separate from the solution. An adsorbent based on silica gel sequentially modified with a quaternary ammonium salt, tetradecylammonium nitrate, and humic acids was proposed for the removal of Zn(II) from the tap water. The optimal conditions of the humic acids immobilization on modified silica gel were studied. The maximum amount of humic acids onto sorbent was from 7.1 to 11.4 mg/g depending on the method of producing (sorption at pH 7.0 or 3.0 respectively). The stability of sorbent in solution with different pH and concentration of background electrolyte was studied. The humic acids immobilized are stable to dissolution in a wide range of pH and KCl concentration. Desorption of humic acids from sorbent surface at pH 5–7 is not more than 15%. Functional groups of immobilized humic acids are available for metal ions binding, that by the example with Zn(II) was found. Effect of pH, concentration of metal ions on the Zn(II) interaction with solid-phase humic acids was investigated. The removal of Zn(II) from solution reaches 94–97% at pH 5.0–6.0. A sorption isotherm of Zn(II) on silica modified with humic acids at low initial concentration of metal ions as H-type can be described. The uptake of Zn(II) was relatively rapid, and the equilibrium conditions were reached during 20–25 min. The modified sorbent for the Zn(II) removal from tap water was used. The sorbent, based on silica gel sequentially modified with tetradecylammonium nitrate and humic acids, can be regarded as prospective materials in remediation technologies and for metal ions determination in natural waters.

Keywords: humic acids, tetradecylammonium nitrate, noncovalent immobilization, silica gel, zinc.

УДК 543.426

В. Стретович, студ.,
 Н. Смик, канд. хім. наук, nsmuk@chem.univ.kiev.ua,
 Р. Линник, канд. хім. наук,
 О. Запорожець, д-р. хім. наук
 КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

1-(2-ТІАЗОЛІАЗО)-2-НАФТОЛ ЯК ЛЮМІНЕСЦЕНТНИЙ РЕАГЕНТ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ ІОНІВ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ

Досліджено флуоресцентні властивості 1-(2-тіазоліаза)-2-нафтолу у розчині та після іммобілізації на поверхні силікагелю. Встановлено, що різні протолітичні форми реагенту розрізняються за флуоресцентними властивостями. Було показано, що флуоресцентно активними є комплексні сполуки Cu(II) та Zn(II) з ТАН як у розчині, так і на поверхні силікагелю. Купрум(II) та цинк(II) зберігають флуоресцентну активність при взаємодії з іммобілізованим реагентом. На цій основі було розроблено методику сорбційно-флуоресцентного визначення іонів Cu(II) та Zn(II), яка за чутливістю вдвічі переважає сорбційно-спектрофотометричну.

Ключові слова: 1-(2-тіазоліаза)-2-нафтол, сорбція, силікагель, флуоресценція

Вступ. Гетерилазосполуки, зокрема піридилазо- та тіазоліаза-, представляють інтерес як високочутливі аналітичні реагенти для спектрофотометричного визначення металів [1]. Зокрема, 1-(2-тіазоліаза)-2-нафтол (ТАН) утворює в розчині інтенсивно забарвлені комплексні сполуки з рядом 3d-металів [1, 2; 3], що було покладено в основу методик їх спектрофотометричного визначення. Сорбційне закріплення ТАН на поверхні високодисперсного кремнезему [4, 5] сприяло збільшенню чутливості та вибіркової методик. Тому розширення області застосування 1-(2-тіазоліаза)-2-нафтолу в аналітичній практиці є перспективним завданням. Зокрема, покращення чутливості визначення можна досягти внаслідок застосування для вимірювання аналітичного сигналу високодисперсного люмінесцентного методу [6]. Наявність в молекулі ТАН розвиненої системи конюгованих π -зв'язків, аукохромного замісника та її здатність до мезомерії дає підстави очікувати наявності люмінесценції реагенту в розчині. Згідно даних літератури [7] зв'язування ТАН у комплексну сполуку з іонами перехідних металів має сприяти зростанню квантового виходу люмінесценції завдяки збільшенню жорсткості молекули та утворенню донорного зв'язку між атомом нітрогену гетероциклу та металом. Подібного ефекту можна також досягти шляхом адсорбційного закріплення ТАН на поверхні високодисперсного кремнезему [4]. Застосування люмінесцентного методу для детектування зв'язаних у комплексні сполуки з іммобілізованим ТАН важких металів безпосередньо у фазі сорбенту має істотно збільшити чутливість визначення [8]. В літературі дані щодо застосування іммобілізованого ТАН для люмінесцентного визначення ВМ відсутні. Отже, метою роботи було дослідження флуоресцентних властивостей ТАН та його комплексів з Cu(II) та Zn(II) як у розчині, так і на поверхні високодисперсного силікагелю.

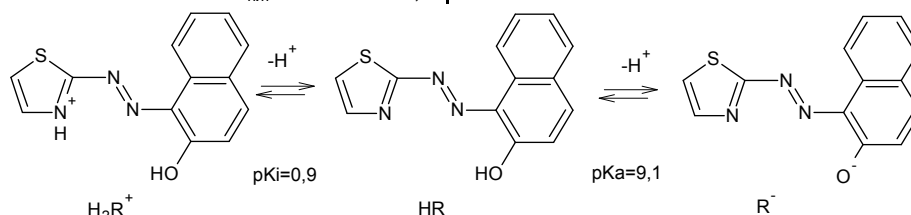
Об'єкти та методи досліджень. В роботі використовували органічні розчинники гексан, етанол та ацетонітрил кваліфікації х.ч.; силікагель SG-60 з $S_{\text{пит}} = 490 \text{ м}^2/\text{г}$,

$d_{\text{пор}} = 6,0 \text{ нм}$ ("Merck", Німеччина) без додаткової очистки. ТАН синтезували та очищали згідно методики [9], вихідні 1,0 ммоль/л розчини готували розчиненням точної наважки реагенту у відповідному розчиннику. Для приготування 1,0 ммоль/л розчинів металів, наважку сульфату Cu(II) або Zn(II) кваліфікації х.ч. розчиняли у 0,1 моль/л H_2SO_4 , точну концентрацію встановлювали відомими методами [10]. Силікагель SG-60 (СГ) модифікували шляхом адсорбції ТАН за методикою [4], ємність модифікованого сорбенту (ТАН-СГ) за реагентом ($a_{\text{ТАН}}$) становила 2,5 мкмоль/г.

Необхідне значення рН встановлювали додаванням певної кількості NaOH або H_2SO_4 та контролювали на рН-метрі Експерт-0,01 (НПО "Еконікс-експерт", Росія) із скляним індикаторним електродом ЕСК 10601/7 та насиченим хлоридсрібним електродом порівняння. Спектри поглинання розчинів реєстрували на спектрофотометрі 2800 UV/VIS UNICO (Китай), спектри дифузійного відбиття повітряносухих сорбентів – на спектрофотометрі Specord M 40 (Carl Zeiss Jena, Німеччина). Для реєстрації спектрів флуоресценції сорбентів та розчинів використовували люмінесцентний спектрофотометр LS 55 (Perkin Elmer, Великобританія) з ксеноновою лампою.

Методики експерименту. Дослідження в роботі проводили із застосуванням методів адсорбції, потенціометрії, молекулярної емісійної та абсорбційної спектроскопії. Сорбцію іонів металів здійснювали у статичному режимі. Для цього розчини солей металів об'ємом $10,0 \pm 0,001 \text{ г}$ ТАН-СГ до встановлення сорбційної рівноваги. Сорбент відділяли центрифугуванням та висушували при температурі $\leq 60^\circ\text{C}$. Рівноважну концентрацію іонів металів в розчинах після сорбції визначали спектрофотометричним методом [2].

Результати та їх обговорення. 1-2-(тіазоліаза)-2-нафтол – слабка одноосновна кислота [2, 11]. В розчині ТАН дисоціює згідно схеми:



Залежно від розчинника значення величин констант дисоціації молекулярної (pK_a) та іонізації протонованої (pK_i) форм ТАН змінюються і становлять, відповідно, 8,5 та 2,3 у 10 % водно-метанольному розчині [2]. Згідно даних літератури [12] для сполук із складною ароматичною системою, що містить гетероатоми,

флуоресценція збільшується зі збільшенням полярності розчинника. З огляду на це, а також враховуючи малу розчинність реагента та його комплексів у воді, вивчення люмінесцентних властивостей ТАН та його комплексів з іонами металів проводили у водно-етанольному (1:20) розчині. Дослідження показали, що

всі протолітичні форми ТАН характеризуються низькою люмінесценцією у розчині, що зумовлене відсутністю взаємодії окремих π -електронних систем внаслідок можливості вільного обертання ароматичних кілець молекули реагенту [12]. Цей факт узгоджується із даними літератури, щодо люмінесцентних властивостей гетероциклічних органічних сполук [13]. З рис. 1 видно, що спектри флуоресценції протонованої, молекулярної та дисоційованої форм реагенту суттєво розрізняються. Інтенсивність флуоресценції розчинів молекулярної форми реагенту при $\lambda_{\text{макс}} = 350$ нм лінійно зростає зі збільшенням його концентрації до $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л, подальше збільшення концентрації призводить до відхилення від лінійної залежності, імовірно, внаслідок появи ефекту внутрішнього фільтру.

Флуоресцентні властивості реагенту після іммобілізації на поверхні високодисперсного силікагелю змінюються. На рис. 2 а, б, в співставлено спектри флуоресценції різних форм ТАН в гомогенному (криві 1) та гетерогенному (криві 2) стані. Видно (рис. 2 а, б, в, криві 2), що широка інтенсивна смуга випромінювання в довгохвильовому діапазоні з $\lambda_{\text{макс}} \approx 565$ нм присутня в спектрах всіх протолітичних форм іммобілізованого ТАН. Його поява, імовірно, обумовлена протонуванням реагенту внаслідок взаємодії з ОН-групами силікагелю при адсорбції [4]. Батохромний зсув ($\Delta\lambda \approx 50$ нм) цієї смуги в спектрі ТАН-СГ, обробленого розчином з рН 1,0 (за умови домінування в полярному середовищі протонованої форми ТАН, рис. 2а, крива 2), порівняно із спектром флуоресценції H_2R^+ в розчині (рис. 2а, крива 1), очевидно, обумовлений поляризуючою дією поверхні кремнезему [14].

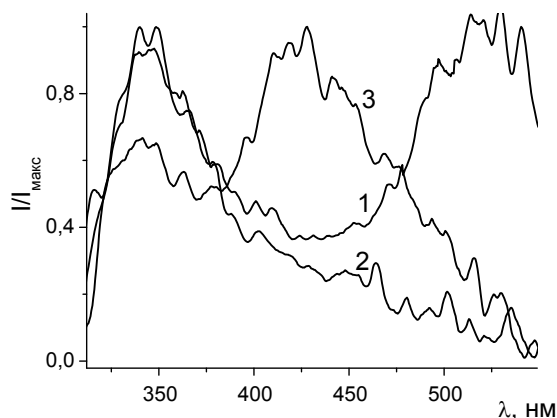


Рис. 1. Нормовані спектри флуоресценції водно-етанольних (1:20) розчинів H_2R^+ (1), HR (2), R^- (3). Концентрації H_2SO_4 , моль/л: 0,2 (1); $1,0 \cdot 10^{-6}$ (2) та KOH , моль/л $5,0 \cdot 10^{-3}$ (3). $\lambda_{\text{збудж}} = 270$ нм, $l = 1,0$ см

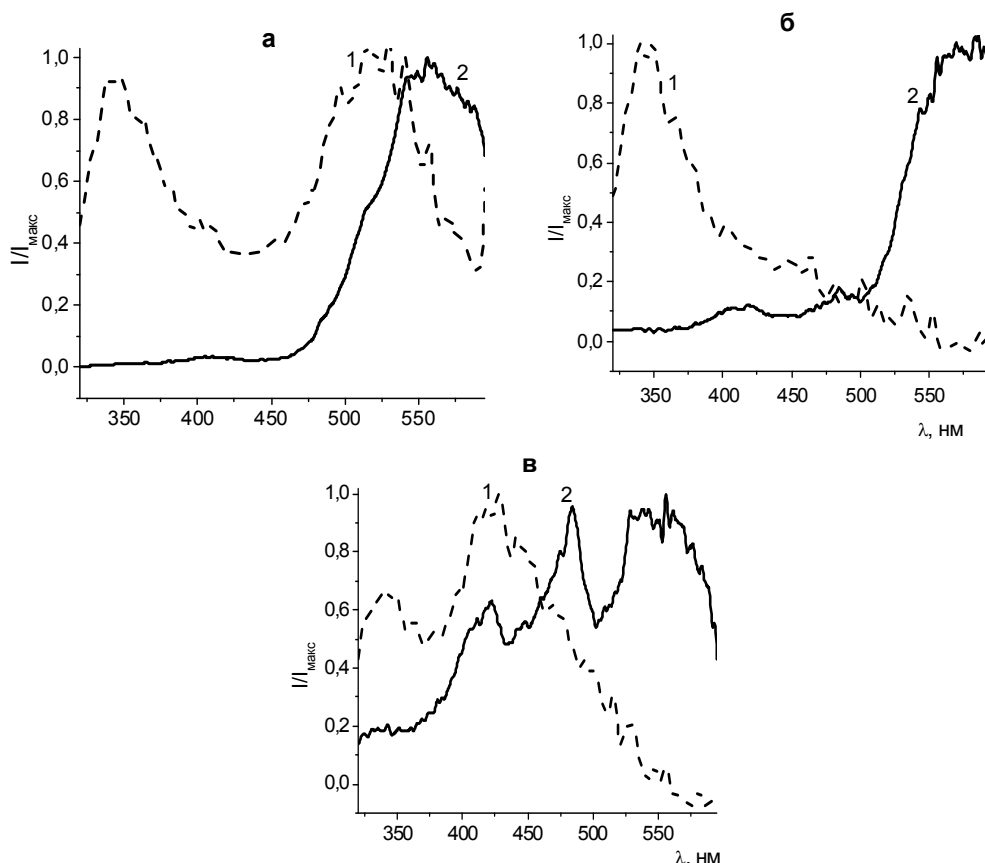


Рис. 2. Нормовані спектри флуоресценції водно-етанольних (1:20) розчинів ТАН (1) та ТАН-СГ, обробленого водним розчином з відповідним рН (2) за умови існування протонованої (а), молекулярної (б) та дисоційованої (в) форм реагенту. $\lambda_{\text{збудж}} = 270$ нм, $l = 1,0$ см (1)

Дисоціація іммобілізованого реагенту, обробленого розчином з рН 9,8 (рис. 2в, крива 2), супроводжується появою смуг випромінювання з максимумами при 420 нм та 480 нм, характерних для спектру флуоресценції у розчині (рис. 2в, крива 1). Суттєве збільшення інтенсивності флуоресценції адсорбованого ТАН порівняно із його флуоресценцією у розчині пояснюється усуненням можливості вільного обертання ароматичних кілець молекули в результаті взаємодії з поверхнею СГ. Батохромний зсув ($\Delta\lambda > 50$ нм) максимумів, обумовлених випромінюванням R^- при переході від гомогенного до гетерогенного стану (рис. 2в) може бути пояснений поляризуючою дією поверхні, аналогічною до дії полярних протоактивних розчинників [14]. Наявність довгохвильового максимуму (рис. 2в, крива 2), характерного для молекулярної та протонованої форм адсорбованого ТАН, пояснюється неповною дисоціацією іммобілізованого реагенту. Досягти повної дисоціації ТАН-СГ не вдалося, оскільки його обробка розчинами з рН > 10 призводить до руйнування матриці [15] та переходу реагенту в розчин [4].

Відомо, що $Cu(II)$ і $Zn(II)$ утворюють з ТАН у розчині комплекси із співвідношенням компонентів 1:1 і 1:2 [3]. Дослідження впливу міді(II) та цинку(II) на інтенсивність флуоресценції ТАН у гомогенній і гетерогенній системах показало, що флуоресцентно активними є комплекси найпростішого складу. Взаємодія цих металів з ТАН в розчині супроводжується зменшенням інтенсивності люмінесценції у довгохвильовій ділянці спектру і появою смуги випромінювання при 470 нм, характерної для люмінесценції дисоційованої форми реагента. Інтенсивність його зростає зі збільшенням концентрації металу у розчині (рис. 3).

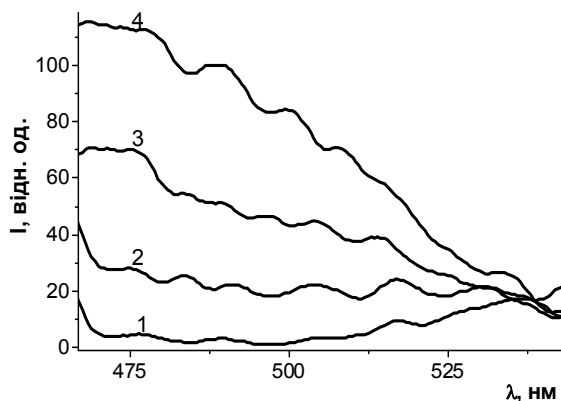


Рис. 3. Спектри флуоресценції водно-етанольного (1:20) розчину ТАН за відсутності (1) та у присутності $Cu(II)$ (2–5). Концентрації, мкмоль/л: ТАН 5,0; H_2SO_4 100,0, $Cu(II)$ 0,3 (2), 0,7 (3), 4,7 (4). $\lambda_{збудж} = 270$ нм, $l=1,0$ см.

Факт однакового впливу іонів купруму(II) та цинку(II) на флуоресцентні властивості розчину ТАН видається незвичним. Оскільки $Cu(II)$, що має незаповнену 3d-електронну оболонку, на відміну від $Zn(II)$, при комплексоутворенні зазвичай гасить флуоресценцію ароматичних органічних реагентів з близьким розташуванням флуоресціюючого та

хелатуючого угруповання [16, 17]. Пояснити цей цікавий факт можна тим, що в результаті комплексоутворення молекула реагенту набуває планарної структури, при чому в комплекс зв'язується один із співіснуючих у розчині ізомерів R^- . Тому, як видно з рис. 3, із збільшенням вмісту іону металу спостерігається зростання власної люмінесценції аніонної форми реагенту.

При обробці ТАН-СГ розчинами $Cu(II)$ та $Zn(II)$ також спостерігаються схожі зміни в спектрах флуоресценції. Зокрема, зростає інтенсивність широкої смуги випромінювання (рис. 4) при $\lambda_{макс}$ 525 та 535 нм відповідно для купруму(II) та цинку(II).

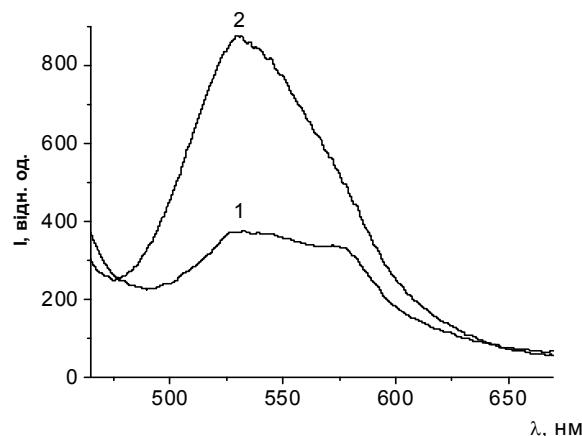


Рис. 4. Спектри флуоресценції ТАН-СГ до (1) та після обробки водним 5,0 мкмоль/л розчином $Zn(II)$ з рН $6,0 \pm 0,2$ (2). $\lambda_{збудж} = 270$ нм

У випадку іммобілізованої молекули ТАН однаковий вплив $Cu(II)$ та $Zn(II)$ можна пояснити наступним чином. На межі розділу фаз відбувається взаємодія іонів металів із ТАН, що вже має жорстку компланарну структуру. Тому, форма спектру флуоресценції (рис. 4) ТАН-СГ в результаті взаємодії з розчинами іонів металів не змінюється, збільшується лише інтенсивність флуоресценції іммобілізованого ТАН, що, імовірно, обумовлене збільшенням молекулярного коефіцієнту поглинання комплексу порівняно із значенням молекулярного коефіцієнту поглинання ліганду, тобто спостерігається флуоресцентний аналог гіперхромного ефекту.

На основі отриманих результатів розроблено методики визначення мікрокількостей купруму і цинку у розчині. Сорбційно-флуоресцентному (СФл) визначенню $Cu(II)$ не заважають рівні кількості $Zn(II)$, що узгоджується з даними літератури для сорбційно-спектрофотометричного (ССФ) методу з ТАН-СГ [4]. Це пояснюється тим, що більш стійкий комплекс $Cu(II)$ з ТАН як в розчині так і на поверхні СГ [18], утворюється в більш кислому середовищі, ніж з $Zn(II)$. Параметри градувальних графіків (ГГ), границю визначення (розраховано за 3s критерієм) та порівняння за чутливістю із ССФ методом з ТАН-СГ наведено у таблиці.

Таблиця

Хіміко-аналітичні характеристики методик люмінесцентного (Фл) та сорбційно-люмінесцентного (СФл) методів визначення $Cu(II)$ і $Zn(II)$

Іон	Метод	Рівняння ГГ	МВ, мкг/л
$Cu(II)$	СФл	$\Delta I_{525} = (10,1 \pm 0,1) + (6,2 \pm 0,2)C$, мкмоль/л	4,3
$Cu(II)$	ССФ	$R_{560} = 0,004 + 0,03.C$, мкг/проба [4]	10 [4]
$Zn(II)$	СФл	$\Delta I_{535} = (0,9 \pm 1,5) + (7,7 \pm 1,7)C$, мкмоль/л	3,7
$Zn(II)$	ССФ	$R_{570} = 0,01 + 0,07.C$, мкг/проба [4]	15 [4]

R – коефіцієнт дифузного відбиття

Видно, що застосування люмінесцентного методу для детектування аналіту у фазі концентрату дозволило більш ніж вдвічі знизити межу виявлення Cu(II) та Zn(II) порівняно із ССФ визначенням з ТАН.

Висновки. Результати дослідження взаємодії іонів металів з 1-(2-тіазолілазо)-2-нафтолом у розчині та іммобілізованим на поверхні високодисперсного кремнезему свідчать про перспективність застосування реагенту для флуоресцентного та сорбційно-флуоресцентного визначення визначення іонів Cu(II) і Zn(II) .

Список використаних джерел

1. Иванов В.М. Гетероциклические азотсодержащие азосоединения. М.: Наука, 1982, 230 с.
2. Ivanov V.M. Nitrogen-containing heterocyclic azocompounds. Moscow, Nauka, 1982, 230 p.
3. Бусев А.И., Иванов В.М., Крысина Л.С. Вестник Моск. университет. Химия, 1968, № 3, 80–83.
4. Busev A.I., Ivanov V.M., Krysin L.S. Vestnik Mosk. universit. Himiya, 1968, 3, 80–83.
5. Navratil O. Collect. Czechosl. Chem. Commun., 1964, 29(10), 2490–2506.
6. Zaporozhets O., Petruniok N., Bessarabova O., Sukhan V. Talanta, 1999, 49, 899–906.
7. Зaporozhets O.A., Петруньок Н.И., Сухан В.В., Тилтин А.К. Укр. хім. журнал, 1998, 64(9), 50–55.
8. Zaporozhets O.A., Petrun'ok N.I., Sukhan V.V., Tytilin A.K. Ukrainiskij himicheskij zhurnal, 1998, 64(9), 50–55.

В. Стретович, студ., Н. Смык, канд. хім. наук, nsmyk@chem.univ.kiev.ua,
Р. Линник, канд. хім. наук, О. Запорожець, д-р. хім. наук
КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

1-(2-ТІАЗОЛИЛАЗО)-2-НАФТОЛ КАК ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЙ РЕАГЕНТ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

Изучены флуоресцентные свойства 1-(2-тиазолилазо)-2-нафтола в растворе и после его иммобилизации на поверхности силикагеля. Установлено, что флуоресцентные свойства разных протолитических форм реагента различаются. Было показано, что флуоресцентно активными являются комплексные соединения Cu(II) и Zn(II) с ТАН как в растворе, так и на поверхности силикагеля. На этом основании была разработана методика сорбционно-флуоресцентного определения ионов Cu(II) и Zn(II) , в два раза более чувствительная, чем сорбционно-спектрофотометрическая.

Ключевые слова: 1-(2-тиазолилазо)-2-нафтол, сорбция, силикагель, флуоресценция

V. Stretovich, Student, N. Smyk, PhD, nsmyk@chem.univ.kiev.ua,
R. Linnik, PhD, O. Zaporozhets, Dr. Sci.
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

1-(2-THIASOLYLAZO)-2-NAPHTOL AS A LUMINESCENCE REAGENT FOR HEAVY METAL DETERMINATION

The fluorescence properties of 1-(2-thiasolylazo)-2-naphthol in solution and immobilized silica surface were studied. I was found that peak position in fluorescence spectrum depends upon the dominant protolytic form of reagent: the peak of the emission spectrum of the anionic form is observed at $\lambda = 535$ nm, molecular form – at $\lambda = 350$ nm, anionic form – at $\lambda = 430$ nm. The fluorescence intensity of the reagent molecular form in aqua:ethanol (1:20) at a pH of 6.0 ± 0.3 increases linearly with its concentration up to $5.10 \cdot 10^{-5}$ mol / L. The fluorescent spectra indicate that reagent is luminescent in both the aqua-ethanol solution and on the silica surface. The differences between the peaks position in the fluorescence spectra of different protolytic forms of 1-(2-thiasolylazo)-2-naphthol immobilized are saved. The emission spectrum of immobilized reagent shifts to longer wavelengths ($\Delta\lambda = 50$ nm) in comparison with the fluorescence spectrum of solutions. This fact can be caused by polarizing effect silica surface as protogenic polar solvents do. The influence of some heavy metal ions on fluorescence of 1-(2-thiasolylazo)-2-naphthol in solution and immobilized on silica surface have been studied. It was found that complexes of Cu(II) and Zn(II) with the ratio metal:reagent 1:1 are fluorescent in solution and on the silica surface. The fluorescence intensity increases in the presence of Cu(II) and Zn(II) . Thus, the application of 1-(2-thiasolylazo)-2-naphthol for the sorption-fluorescence determination of ions Cu(II) and Zn(II) ions is a promising. The hyphenation sorption-fluorescence method for Cu(II) and Zn(II) determination was worked out. This method is two times more sensitive than sorption-spectroscopic one.

Keywords: 1-(2-thiasolylazo)-2-naphthol, sorption, silica, fluorescence.

УДК 543.42.062

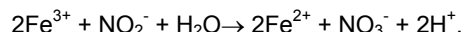
О. Трохименко, канд. хім. наук, trohimenko@univ.kiev.ua,
В. Сухан, д-р. хім. наук,
КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

ОПТИМІЗАЦІЯ КАТАЛІТИЧНОЇ ФЕРУМ(III)-НІТРИТО-ТІОЦІАНАТНОЇ МЕТОДИКИ ВИЗНАЧЕННЯ ЗАГАЛЬНОГО ЙОДУ В ЗРАЗКАХ З ОРГАНІЧНОЮ МАТРИЦЕЮ

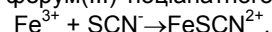
Оптимізовано спектрофотометричну методику визначення йоду на основі ферум(III)-нітрито-тіоціанатної реакції, що каталізується йодидом, та знайдено умови незначної залежності аналітичного сигналу від часу перебігу реакції.

Ключові слова: загальний йод, каталітичні методи аналізу, лужне озолнення.

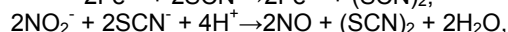
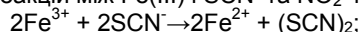
Вступ. Для кінетичного визначення йоду в зразках з органічною матрицею широко використовується церій(IV)-арсенітна [1] і ферум(III)-нітрито-тіоціанатна реакції [2, 3], що каталізуються йодидом. Методики на основі цих реакцій не вимагають складного лабораторного обладнання та є задовільними за чутливістю [4, 5]. За даними [2] ферум(III)-нітрито-тіоціанатний метод ґрунтується на перебігу реакції:



Надлишок феруму(III) визначають утворенням і фотометруванням ферум(III)-тіоціанатного комплексу:

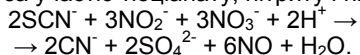


За даними [3] йодид також каталізує перебіг окисно-відновних реакцій між Fe(III) і SCN^- та NO_2^- і SCN^- :



© Трохименко О., Сухан В., 2015

або реакцій за участю тіоціанату, нітриту і нітрату [6]:



Мета роботи – оптимізація каталітичної ферум(III)-нітридо-тіоціанатної методики визначення йоду у формі йодиду для визначення вмісту загального йоду в зразках з органічною матрицею після високотемпературної сухої лужної мінералізації проб з використанням K_2CO_3 .

Методи та об'єкти дослідження. Розчини реагентів готували з препаратів кваліфікації х.ч. або ч.д.а. Свіжоприготовлені розчини йодиду отримували шляхом розбавлення вихідного $1 \cdot 10^{-2}$ М розчину KI. У дослідженні використовували також 0,025 М KSCN, 0,25 М і 0,0025 М KNO_2 , 0,173 М $(\text{NH}_4)\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ в 2,5 М HNO_3 , 10% ZnSO_4 , 30% і 6% розчини K_2CO_3 , приготовлені за загальноприйнятими методиками.

Оптичну густину розчинів вимірювали спектрофотометром СФ-26 в кюветах з товщиною світлопоглинаючого шару 10 мм. У роботі використовували також водяну баню з контактним термометром і муфельну піч з терморегулятором.

Об'єктами дослідження були зразки з органічною матрицею з білковою і жировою основами (сухе і свіже молоко, соняшникова олія).

Пробопідготовку зразків з метою руйнування органічної матриці і переведення усіх форм йоду в йодид здійснювали модифікованою сухою високотемпературною лужною мінералізацією в закритих порцелянових тиглях з використанням карбонату калію і сульфату цинку [7–10].

При вивченні впливу різних чинників середовища на перебіг досліджуваної реакції в пробірки вносили певну кількість робочого розчину йодиду калію і, при необхідності, розчин карбонату калію або азотної кислоти для регулювання кислотності середовища, додавали воду до об'єму розчину в кожній пробірці $5,0 \text{ см}^3$. Далі в кожну пробірку вносили розчини тіоціанату, феруму(III) і нітриту до загального об'єму $10,0 \text{ см}^3$. Розчини перемішували, і пробірки занурювали у водяну баню певної температури. Через заданий проміжок часу для зупинки перебігу каталітичної реакції вміст пробірок охолоджували 10 хв. у водно-крижаній бані і вимірювали оптичну густину розчинів ($\lambda=460 \text{ нм}$).

Результати та їх обговорення. Оптимізація умов перебігу реакції. Перебіг ферум(III)-нітридо-тіоціанатної реакції залежить від концентрації реагентів, порядку їх додавання, кислотності середовища, температури і наявності супутніх компонентів. Швидкість перебігу реакції досліджували при 30°C , а концентрації реагентів підбирали таким чином, щоб оптична густина розчинів при дослідженнях та побудові градуального графіка змінювалася в межах $\sim 0,8\text{--}0,1$.

Встановлено, що при збільшенні кислотності середовища при постійному вмісті йодиду та інших компонентів реакції, значення оптичної густини розчинів зменшується, тобто швидкість реакції збільшується. Максимальна кислотність середовища обмежується верхнім діапазоном вимірюваної кількості йодиду. При кислотності середовища нижче оптимальної поряд із уповільненням каталітичної реакції може відбуватися гідроліз феруму(III). Збільшення концентрації феруму(III) уповільнює реакцію, ймовірно, внаслідок домінування окисно-відновної реакції між ферумом(III) і нітритом та зменшення ступеню перетворення тіоціанату під впливом нітриту. При концентрації тіоціанату нижче оптимальної оптична густина розчинів зменшується внаслідок неповного зв'язування феруму(III) в забарвлений комплекс. Збільшення концентрації нітриту викликає прискорення реакції між ферумом(III) та нітритом або нітритом і тіоціанатом, а отже зменшення аналітичного сигналу при постійному вмісті йодиду. Однак, ускладненням каталітичних спектрофотометричних методик аналізу, у разі виконання їх ручним способом, є велика швидкість знебарвлення розчинів

[10], що впливає на відтворюваність результатів аналізу. Для поліпшення метрологічних характеристик таких методик необхідно здійснювати багаторазове повторення визначення. Незначні коливання температури і часу перебігу реакції і навіть невеликі відхилення у фіксованому часі спостереження за перебігом реакції помітно впливають на значення оптичної густини розчину (рис. 1 а). Для подолання цих труднощів, тобто з метою зменшення залежності оптичної густини розчинів від часу перебігу реакції, досліджено залежність аналітичного сигналу від концентрації нітриту при $\text{C}(\text{HNO}_3)=0,5 \text{ М}$ та оптимальній сталій концентрації KSCN та Fe(III). Встановлено, що зі зменшенням концентрації нітриту поступово зменшується швидкість знебарвлення розчинів. Зменшення швидкості знебарвлення розчинів при зниженні концентрації нітриту, наприклад, в 100 разів порівняно з [6] і збереженні сталих концентрацій інших реагентів (рис. 1 б) можна пояснити відсутністю за таких умов окисно-відновної взаємодії між аніонами SCN^- і NO_2^- . Оптимізованими умовами перебігу реакції виявилися такі концентрації реагентів: $\text{C}(\text{HNO}_3)=0,5 \text{ М}$; $\text{C}(\text{KSCN})=2,5 \cdot 10^{-3} \text{ М}$; $\text{C}(\text{Fe(III)})=0,035 \text{ М}$; $\text{C}(\text{NaNO}_2)=5 \cdot 10^{-4} \text{ М}$. Як видно із запропонованих концентраційних умов ферум(III) в системі міститься в надлишку порівняно з вмістом інших реагентів. Оптимальним виявився такий порядок зливання реагентів: до розчину, що аналізують, додають розчин тіоціанату, далі підкислений розчин феруму(III), що одночасно створює необхідну кислотність середовища, і останнім додають розчин нітриту, що запускає перебіг каталітичної реакції.

Оптимізація пробопідготовки. У роботі модифікували відомі методики пробопідготовки [8–10] шляхом використання закритих тиглів і зміни температурної програми обробки проб. До наважки зразка у порцеляновому тиглі додавали $2,0 \text{ см}^3$ 30%-вого розчину K_2CO_3 і $1,0 \text{ см}^3$ 10%-вого розчину ZnSO_4 . Суміш висувували у сушильній шафі за 90°C , тигель накривали кришкою і переносили в муфельну піч. Зразок в муфельній печі поступово впродовж 90 хв. нагрівали до 550°C і витримували за цієї температури ще 1 годину. Після охолодження сухий залишок змочували кількома краплями дистильованої води і процедуру висувування і озолення повторювали. За таких умов пробопідготовки усі форми йоду перетворювалися на йодид. Далі залишок у тиглі обробляли водою при ретельному перемішуванні скляною паличкою протягом 15 хв. і переносили в градувальну пробірку. Тигель ополіскували водою, промивні води вносили в ту ж пробірку і об'єм суспензії в пробірці доводили водою до $10,0 \text{ см}^3$. Суспензію інтенсивно перемішували протягом 15 хв. і центрифугували. Осад відкидали, а розчин аналізували на вміст йодиду.

Для дотримання однакових концентраційних умов середовища при побудові градуального графіка і при визначенні аналіту, в разі побудови градуального графіка до кожного розчину вводили таку кількість K_2CO_3 , яка міститься в максимальній аліквотній частині розчину проби. При визначенні йоду до кожного розчину вводили таку кількість води, яка відповідає максимальному об'єму стандартного розчину йодиду, що вводиться при побудові градуального графіка.

Побудова градуального графіка. У пробірки ємністю $\sim 15 \text{ см}^3$ вносять від 0 до $1,2 \text{ см}^3$ робочого розчину йодиду калію (100 мкг І/дм^3) і воду до загального об'єму розчину в кожній пробірці $1,2 \text{ см}^3$. Далі в кожну пробірку додають $3,8 \text{ см}^3$ 6%-вого розчину K_2CO_3 , $1,0 \text{ см}^3$ 0,025 М KSCN, $2,0 \text{ см}^3$ 0,173 М $(\text{NH}_4)\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ в 2,5 М HNO_3 , $2,0 \text{ см}^3$ 0,0025 М NaNO_2 . Загальний об'єм кожного розчину становить $10,0 \text{ см}^3$. Вміст пробірок перемішують і пробірки занурюють у водяну баню при температурі 30°C . Через 30 хв. для зупинки каталітичної реакції пробірки занурюють у водно-крижану баню і за 10 хв. вимірюють оптичну густину розчинів при $\lambda=460 \text{ нм}$.

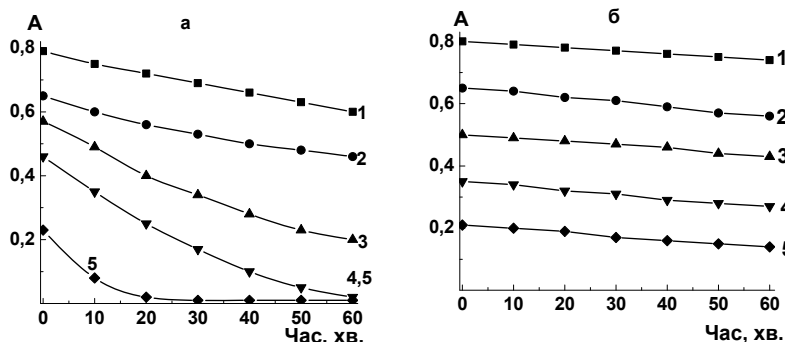


Рис. 1. Залежність оптичної густини розчинів від часу перебігу реакції
C, M: Fe(III) – 0,035; KSCN – $2,5 \cdot 10^{-3}$. C(I⁻), мкг/дм³: 1 – 0; 2 – 2; 3 – 4; 4 – 6; 5 – 12; C(NaNO₂): $5 \cdot 10^{-2}$ M (а); $5 \cdot 10^{-4}$ M (б)

Виконання визначення. У пробірки ємністю ~ 15 см³ вносять від 0 до 3,8 см³ розчину підготовленої проби і 6%-вий розчин K₂CO₃ до загального об'єму розчину в кожній пробірці 3,8 см³. Далі в кожну пробірку додають по 1,2 см³ води, 1,0 см³ 0,025 M розчину KSCN, 2,0 см³ 0,173 M (NH₄)Fe(SO₄)₂·12H₂O в 2,5 M HNO₃, 2,0 см³ 0,0025 M NaNO₂. Загальний об'єм кожного розчину становить 10,0 см³. Розчини перемішують і далі діють, як при побудові градієнтного графіка.

Оптимізовану методику використано для визначення вмісту загального йоду у зразках з білковою і жирною

основами на прикладі стандартного зразка сухого і свіжого молока, а також соняшникової олії. Видно (таблиця), що знайдений вміст йоду в стандартному зразку сухого молока і стандартизованому зразку соняшникової олії є близьким до атестованих значень. При аналізі зазначених об'єктів відносне стандартне відхилення не перевищувало 0,12. Вміст загального йоду у зразку свіжого молока не перевищував вміст, рекомендований у країнах Євросоюзу (<100 мкг/дм³).

Таблиця

Результати визначення йоду в стандартному зразку (СЗ) та інших об'єктах (n=4, P=0,95)

Об'єкт	Атестований вміст, мкг І/г	Знайдене, мкг І/г (S _R)
Молоко сухе (СЗ BCR CRM 151, Бельгія)	5,00±0,14	5,00±0,15 (0,15)
Молоко свіже торгової марки Слов'яночка "Вимм-Билль Данн", Україна	—	0,09±0,08 (0,12)
Олія соняшникова з атестованим вмістом йоду фірми "Бунге Україна"	1,00±0,12	1,00±0,15 (0,11)
Олія соняшникова йодована "Олейна" ТУ У 15.4-00374385-008:2010	—	1,00±0,14 (0,12)

Висновки. Зниженням концентрації одного з компонентів реакції – нітриту – оптимізовано методику визначення йоду, що за точністю не поступається відомим автоматизованим методикам [4–8]. Важливою перевагою оптимізованої методики є незначна залежність аналітичного сигналу від часу перебігу реакції, що є важливим при виконанні каталітичних спектрофотометричних методик аналізу ручним способом.

Список використаних джерел

- Sandell E.B., Kolthoff I.M. Microchim. Acta, 1937, 1(1), 9–25.

- Шейкина Р.В. Гигиена и санитария, 1975, 1, 80–85.
- Shejkina R.V. Gigiena i sanitarija, 1975, 1, 80–85.
- Shelor C.P., Dasgupta P.K. Anal. Chim. Acta, 2011, 702, 16–36.
- Hedayati M. Rapid. Ordoorkhani A., Daneshpour M. S., Azizi F. J. Clin. Lab. Anal., 2007, 21(2), 286–292.
- Perring L., Dvorzak M.B., Andrey D. Analyst, 2001, 126(7), 985–988.
- Moxon R.E.D., Dixon E.J. Analyst, 1980, 105(1249), 344–352.
- Moxon R.E. Analyst, 1984, 109(4), 425–430.
- ŠSkadauskienė O.P., ŠSkadauskas J.S. J. Anal. Chem., 2001, 56(2), 170–172.
- Trokhimenko O. M., Zaitsev V.N. J. Anal. Chem., 2004, 59(5), 491–494.
- Tanaka A., Obata K., Deguchi T. Anal. Sci., 1986, 2(2), 197–198.

Надійшла до редколегії 05.06.15

О. Трохименко, канд. хим. наук, trohimenko@univ.kiev.ua,
В. Сухан, д-р хим. наук
КНУ имени Тараса Шевченко, Киев

ОПТИМИЗАЦИЯ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ЖЕЛЕЗО(III)-НИТРИТО-ТИОЦИАНАТНОЙ МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОБЩЕГО ЙОДА В ОБРАЗЦАХ С ОРГАНИЧЕСКОЙ МАТРИЦЕЙ

Оптимизировано спектрофотометрическую методику определения йода на основе железо(III)-нитрито-тиоцианатной реакции, которая катализируется йодидом, и найдены условия незначительной зависимости аналитического сигнала от времени протекания реакции.

Ключевые слова: общий йод, каталитические методы анализа, щелочное озонирование.

O. Trohimenko, PhD, trohimenko@univ.kiev.ua, V. Sukhan, Dr. Sci.
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

OPTIMIZATION OF CATALYTIC IRON(III)-NITRITE-THIOCYANATE METHODS OF DETERMINATION OF TOTAL IODINE IN THE SAMPLES WITH AN ORGANIC MATRIX

For kinetic determination of iodine in samples with organic matrix is widely used of Ce(IV)-As(III) and Fe(III)-NO₂⁻-SCN⁻ reactions, catalyzed by iodine in the form of iodide. Rapid decoloration of the solutions when performing their manual way is a complication of catalytic spectrophotometric methods of analysis. This complication affects the reproducibility of the results. To improve the metrological characteristics of the mentioned techniques necessary to carry out the repetition of the definition. The optical density of solutions significantly depends on minor variations in temperature, duration of the reaction, small deviations of the fixed-time monitoring of the progress of the reaction.

Purpose of this work is optimization of the catalytic Fe(III)-NO₂⁻-SCN⁻ methods determining of iodine in the form of iodide for determination of total iodine in samples with organic matrix after high-temperature alkaline dry mineralization of samples using K₂CO₃.

In the work reduced the nitrite concentration to reduce the dependence of optical density of solutions on the duration of the reaction. With an excess of Fe(III) decrease the rate of decolorization of solutions by reducing the concentration of nitrite in 100 times and maintaining the concentrations of other reagents, can be explained by absence under these conditions the redox interaction between the anions SCN⁻ and NO₂⁻. It is established that optimal are the following concentrations of reagents: C(HNO₃)=0.5 M; C(KSCN)= $2.5 \cdot 10^{-3}$ M; C(Fe(III))=0.035 M; C(NaNO₂)= $5 \cdot 10^{-4}$ M. An important advantage of the technique is a slight dependence of analytical signal on-time of the reaction.

Keywords: total iodine, catalytic methods of analysis, basic sample preparation.

УДК 543.432'831

О. Трохименко, канд. хім. наук,
А. Трохименко, інж., annatrohimenko@ukr.net,
О. Запорожець, д-р хім. наук
КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

ТВЕРДОФАЗНО-СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ТІОЦІАНАТУ З ВИКОРИСТАННЯМ ПЕРМАНГАНАТУ, ЯК ОКИСНИКА, І ПІНОПОЛІУРЕТАНУ, ЯК СОРБЕНТУ

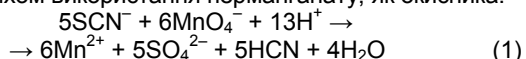
Показана можливість йодометричного твердофазно-спектрофотометричного визначення тіоціанату шляхом окиснення його перманганатом, наступного додавання до реакційної суміші надлишку йодиду та детектування надміру окисника на поверхні пінополіуретану.

Ключові слова: тіоціанат, перманганат, йодометрія, твердофазна спектрофотометрія, пінополіуретан.

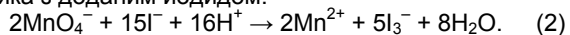
Вступ. У рослинних і тваринних організмах тіоціанати є продуктом детоксикації ціаніду та природним агентом, що протидіє мікробній інфекції. У невеликих кількостях тіоціанати присутні у слині, крові, шлунковому соку людини і тварин. У довкіллі тіоціанати надходять, переважно, завдяки наявності промислових джерел забруднення. Так, тіоціанати знайшли застосування у багатьох галузях життєдіяльності людини, зокрема, в аналітичній хімії, медицині, харчовій, текстильній, хімічній та гірничодобувній промисловості. Завдяки різноманітному застосуванню тіоціанати разом зі стічними водами можуть надходити у довкілля. Тіоціанат є досить токсичним, його гранично допустима концентрація становить 0,1 мг/дм³ [1]. Тому визначення малих кількостей тіоціанату в різних об'єктах є актуальним завданням.

Для визначення малих кількостей тіоціанатів використовують хроматографічні, електрохімічні і фотометричні методи [2, 3]. Серед останніх найпростішим і достатньо експресним є метод, що ґрунтується на утворенні і фотометруванні комплексу FeSCN²⁺. Його головними недоліками є нестійкість та невисокий молярний коефіцієнт світлопоглинання комплексу, а отже невисока селективність та чутливість методик з його використанням. Для фотометричного визначення тіоціанату запропоновано також бензидин-піридиновий [4] і піразолон-піридиновий [5] методи. Недоліком першого методу є канцерогенність реагенту, другого – нестійкість розчинів реагенту. Екстракційно-фотометричний метод, що включає концентрування тіоціанату у складі іонного асоціанату з органічними барвниками, характеризується високою чутливістю, однак передбачає використання токсичного органічного розчинника – дихлоретану [2]. Для визначення тіоціанату розроблено також чутливі непрямі методи, що ґрунтуються на редокс-реакціях [6–9]. До досліджуваного розчину додають надлишок окисника і після завершення реакції окиснення тіоціанату вводять надмір йодиду. Далі кількість утвореного йоду, що є пропорційною залишковій концентрації окисника, визначають фотометрично у розчині [6, 7] чи твердофазно-фотометрично на поверхні пінополіуретанового сорбенту [8].

Мета роботи – вивчення можливості непрямого твердофазно-спектрофотометричного визначення тіоціанату шляхом використання перманганату, як окисника:



і пінополіуретану (ППУ), як сорбенту для вилучення йоду, що утворюється після перебігу реакції надлишку окисника з доданим йодидом:



Хіміко-аналітичні характеристики твердофазної спектрофотометрії та індикаторної системи "I₂-ППУ" описано в роботах [10, 11].

Методи та об'єкти дослідження. Усі реагенти були марок х. ч. і використовувалися без додаткового очищення. Розчини готували на деаерованій воді, одержаній

пропусканням потоку аргону крізь дистильовану воду. Розчин 0,1 М тіоціанату калію готували за наважкою з наступною стандартизацією методом Фольгарда. Стандартний 0,02 М водний розчин перманганату готували за [12]. Для цього наважку препарату KMnO₄ розчиняли у воді, розчин нагрівали до кипіння, витримували 1 год. при температурі трохи нижчій за температуру кипіння (~368 К). Після витримання впродовж трьох діб за кімнатної температури розчин фільтрували крізь скляний фільтр і титрували стандартним розчином оксалату. Одержаний розчин перманганату є стабільним впродовж шести місяців за умови зберігання його без доступу світла за кімнатної температури. Робочі розчини перманганату необхідної концентрації готували відповідним розбавленням стандартного розчину і використовували впродовж двох діб.

Для одержання 0,2 моль/дм³ розчину йодиду калію 16,6 г KI розчиняли у воді з додаванням 100 мг карбонату натрію і розбавляли водою до 500 см³. Розчин йодиду калію зберігали в холодильнику в посуді з темного скла. Інші розчини готували за загальноприйнятими методиками. Використана у роботі 0,5 М сульфатна кислота містила мікрограмові добавки сульфату Ni(II) для зв'язування HCN, що утворюється при перебігу реакції згідно рівняння 1, у міцний нелеткий комплекс [6].

ППУ на основі поліетерів нарізали у формі дисків діаметром 15 мм та висотою 3,0 мм (середня маса дисків 0,024–0,025 г) і перед використанням промивали 0,5 моль/дм³ сульфатною кислотою, водою до нейтральної реакції і ацетоном [11].

Світлопоглинання розчинів реєстрували спектрофотометром СФ-26, спектри світлопоглинання – спектрофотометром Specord M-40. Поглинання йоду на ППУ вимірювали відносно вихідної таблетки ППУ і обробляли методом гетерохроматичної екстраполяції.

Методика експерименту. Для перебігу реакції окиснення тіоціанату шприцом ємністю 10,0 см³ відбирали по 1,0 см³ 0,5 М сульфатної кислоти та 1,6·10⁻⁴ М розчину перманганату, 1,0–8,0 см³ розчину проби, що містила до 0,1 мкмоль SCN⁻, і воду до загального об'єму 10,0 см³, витримували 10 хв. за кімнатної температури (~293 К) і додавали 1,0 см³ 0,2 М йодиду калію і витримували впродовж 30 с. Далі вимірювали оптичну густину одержаного розчину трийодиду (λ_{max}=350 нм) або вилучали з розчину трийодиду йод на ППУ. Для цього розчин зі шприца через септу переносили у ділянку лійки, при цьому зайве повітря з ділянки лійки виштовхувалося крізь компенсуючу голку-капіляр. Відкривали кран лійки і пропускали розчин зі швидкістю 2,5 см³/хв. крізь диск сорбенту ППУ. Сорбент вилучали, віджимали між аркушами фільтрувального паперу, вміщували в кювету спектрофотометра для твердих зразків і фотометрували (λ_{max}=370 нм). Розсіювання світла твердою матрицею враховували застосуванням методу гетерохроматичної екстраполяції.

Результати та їх обговорення. Вплив температури на окиснення тіоціанату перманганатом. Окиснення тіоціанату перманганатом досліджено за температур від 288 до 308 К. Кількість реагентів і порядок їх змішування при вмісті тіоціанату 0,08 мкмоль/л описано в методиці експерименту. З рис. 1 а видно, що реакція окиснення тіоціанату перманганатом прискорюється при підвищенні температури. Методом фіксованої концентрації встановлено, що при концентрації перманганату $9,6 \cdot 10^{-6}$ М рівновага в розчині встановлюється за 10, 5 і 2 хв. при температурах (К) відповідно 288, 298 і 308. Надалі аналітичний сигнал залишається сталим впродовж 30 хв. Ці дані вказують, що окиснення тіоціанату перманганатом відбувається кількісно в інтервалі температур від 288 до 308 К. Подальші дослідження проводили при 293 К.

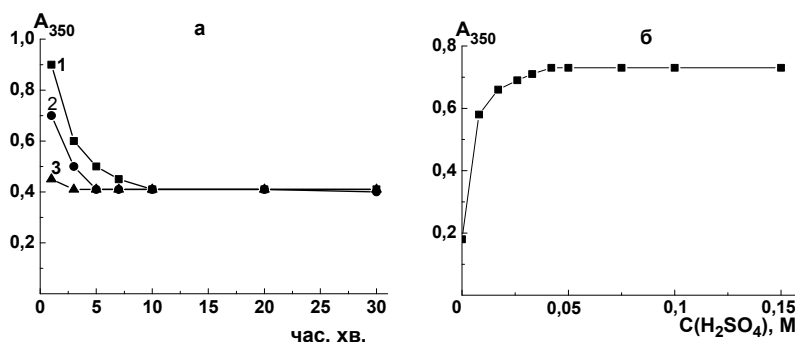


Рис. 1. Вплив температури (а) та концентрації сульфатної кислоти (б) на окиснення тіоціанату перманганатом
 $C(\text{MnO}_4^-) = 4 \cdot 10^{-6}$ М; $C(\text{KI}) = 0,02$ М; $l = 1$ см

а: $C(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,05$ М, $C(\text{SCN}^-) = 8 \cdot 10^{-6}$ М, Т К: 1 – 288, 2 – 298, 3 – 308; б: $C(\text{SCN}^-) = 3,5 \cdot 10^{-6}$ М, $T = 298$ К

Вплив концентрації окисника досліджено при додаванні різних кількостей перманганату до розчину, що містив $3,5$ мкмоль/л тіоціанату при кислотності середовища $0,05$ М та за умов витримування розчинів при 293 К впродовж 10 хв. Поглинання трийодиду збільшувалося зі збільшенням кількості доданого перманганату. Шляхом співставлення залежностей світлопоглинання трийодиду від концентрації перманганату у присутності тіоціанату та за його відсутності було встановлено, що при трикратному надлишку перманганату (понад 11 мкмоль/л) відбувається кількісне окиснення тіоціанату. При введенні більшої кількості перманганату значення оптичної густини холостої проби зростає, тому для окиснення тіоціанату в кількостях, наведених в методиці експерименту, до 10 мл розчину проби додавали $1,0$ см³ $1,6 \cdot 10^{-4}$ М розчину перманганату.

Для встановлення оптимальної кількості йодиду, необхідної для утворення трийодиду (рівняння 2) в кількості, еквівалентній надлишку доданого перманганату (рівняння 1), 1 см³ $0,05$, $0,1$, $0,15$, чи $0,2$ М розчину йодиду використано за умов, описаних в методиці експерименту. В усіх цих випадках градувальні залежності оптичної густини від концентрації тіоціанату мали лінійний характер із задовільною відтворюваністю. У методиці експерименту, що рекомендується, до проби об'ємом 10 см³ додавали $1,0$ см³ $0,2$ М розчину йодиду. За цих умов оптична густина "холостої" проби не перевищує $0,005$.

Заважаючий вплив супутніх компонентів. Аліквотну частину розчину об'ємом $8,0$ см³, що містить $4,5$ мкг тіоціанату і різні кількості сторонніх іонів, обробляли так, як описано в методиці експерименту. Встановлено, що катіони лужних і лужноземельних елементів в кількостях, що, зазвичай, присутні у природних водах, не заважають визначенню. Відновники Fe(II) , NO_2^- , S^{2-} , SO_3^{2-} завищують результати визначення тіоціанату,

Вплив кислотності середовища досліджено при 293 К при вмісті тіоціанату $0,01$ – $0,1$ мкмоль. Всі умови, за винятком кислотності середовища, описано в методиці експерименту. Результати досліджень представлені на рис. 1, б. Видно, що оптимальною є концентрація сульфатної кислоти $\geq 0,05$ М.

Методом фіксованої концентрації встановлено, що при вмісті тіоціанату $3,5$ мкмоль/дм³ рівновага в окисно-відновній реакції встановлюється впродовж 10 , 5 і 3 хв. при додаванні $1,0$ см³ сульфатної кислоти з концентрацією відповідно $0,036$ М, $0,5$ М та $1,0$ М. У подальших експериментах до розчину додавали $1,0$ см³ $0,5$ М розчину сульфатної кислоти, що відповідає $0,05$ М кислотності середовища за сульфатною кислотою при загальному об'ємі розчину $10,0$ см³.

навіть якщо вони присутні у слідових кількостях, внаслідок їхньої здатності відновлювати перманганат. Заважаючий вплив нітриту усувається розкладанням його сульфаміною кислотою. Fe(III) при концентрації >10 мкг занижує результати визначення через окиснення ним йодиду з утворенням йоду. Вплив феруму(III) усувається при додаванні флуориду. Такі аніони, як Cl^- , Br^- , I^- , що заважають визначенню тіоціанату у формі його іонних асоціатів з барвниками, практично не впливають на значення аналітичного сигналу в кількостях до 10000 мкг, 500 мкг, 100 мкг і 50 мкг відповідно.

Побудова градувального графіка для твердофазно-спектрофотометричного визначення тіоціанату. У скляні шприці ємністю $10,0$ см³ відбирають по $1,0$ см³ $0,5$ М сульфатної кислоти та $1,6 \cdot 10^{-4}$ М розчину перманганату, від 0 до $8,0$ см³ розчину проби, що містить $0,6$ – $6,0$ мкг тіоціанату і воду до загального об'єму $10,0$ см³. Одержані розчини перемішують і витримують 10 хв. за кімнатної температури (~ 293 К). Далі вносять $1,0$ см³ $0,2$ М розчину йодиду калію, перемішують і утворений йод сорбують на ППУ та реєструють світлопоглинання сорбенту, як описано вище. Градувальний графік описується рівнянням: $A = 1,47 - 1,87 \cdot C$ ($R^2 = 0,998$), де C – концентрація тіоціанату, мг/дм³.

Висновки. Показано можливість непрямого йодометричного твердофазно-спектрофотометричного визначення тіоціанату, що ґрунтується на редокс-реакції між аналітом і надлишком перманганату, наступному додаванні до реакційної суміші йодиду та детектуванні утвореного йоду на поверхні пінополіуретану. Заважаючий вплив нітриту та Fe(III) усувається відповідно розкладанням сульфаміною кислотою та маскуванням фторидом.

Порівняно з системою "тіоціанат–йодат", що є помножувальною (з 1 моля SCN^- утворюється 5 молей I_3^-) та стала основою методики твердофазно-спектрофотометричного визначення тіоціанату у водах [9], методика

на основі системи "тіоціанат–перманганат" поступаєть-ся їй за чутливістю. Однак, окиснення тіоціанату до сульфату перманганатом перебігає кількісно за м'якших умов, порівняно з йодатом.

Список використаних джерел

1. Предельно-допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования. Гигиенические нормативы ГН 2.1.5.1315-03. Минздрав России, Москва, дата введения 15 июня 2003 г.
2. Williams W. J. Handbook of anion determination. London, Butterworth and Co Jtd, 1979, 621 p.
3. Трохименко А.Ю., Запорожец О.А. Методы и объекты химического анализа, 2013, 8(4), 168–185.
4. Трохименко А. Ю. Zaporozhets O.A. Metody i ob'ekty himicheskogo analiza, 2013, 8(4), 168–185.

4. Nagashima S. Anal. Chem., 1983, 55, 2086–2089.
5. Aldridge W.N. Analyst, 1945, 70, 474–475.
6. Sweileh J.A. Anal. Chim. Acta., 1989, 220, 65–74.
7. Zaporozhets O. A., Trokhimenko A.Yu. J. Water Chem. Technol., 2008, 30(5), 309–313.
8. Meeussen J.C.L., Temminghoff E.J.M., Keizer M.G., Novozamsky I. Analyst, 1989, 114, 959–963.
9. Трохименко А., Запорожец О. Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка. Хімія, 2013, 49, 40–42.
10. Trohymenko A., Zaporozhets O. Visnyk Kyivs'koho natsional'nogo universytetu imeni Tarasa Shevchenka. Khimii, 2013, 49, 40–42.
11. Zaporozhets O.A., Gaver O.M., Sukhan V.V. Russ. Chem. Rev., 1997, 66(7), 637–646.
12. Trokhimenko A.Yu., Zaporozhets O.A. J. Anal. Chem., 2014, 69, 408–412.
13. Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М.: Наука, 1964, 398 с.
14. Korostelev P.P. Preparation of solutions for chemical and analytical works. Moscow, Nauka, 1964, 398 p.

Надійшла до редколегії 18.06.15

О. Трохименко, канд. хим. наук,
А. Трохименко, инж., annatrohimenko@ukr.net,
О. Запорожец, д-р. хим. наук
КНУ имени Тараса Шевченко, Киев

ТВЕРДОФАЗНО-СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТИОЦИАНАТА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПЕРМАНГАНАТА, КАК ОКИСЛИТЕЛЯ, И ПЕНОПОЛИУРЕТАНА, КАК СОРБЕНТА

Показана возможность иодометрического твердофазно-спектрофотометрического определения тиоцианата путем окисления его перманганатом, последующего прибавления к реакционной смеси иодида и детектирования избыточного количества окислителя на поверхности пенополиуретана.

Ключевые слова: тиоцианат, перманганат, иодометрия, твердофазная спектрофотометрия, пенополиуретан.

О. Trokhimenko, PhD,
A. Trokhimenko, engineer, annatrohimenko@ukr.net,
O. Zaporozhets, Dr. Sci.
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

SOLID PHASE-SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF THIOCYANATE USING PERMANGANATE AS OXIDANT AND POLYURETHANE FOAM AS A SORBENT

The possibility of indirect solid phase-spectrophotometrical determination of thiocyanate was studied by the use of permanganate as the oxidant: $5\text{SCN}^- + 6\text{MnO}_4^- + 13\text{H}^+ \rightarrow 6\text{Mn}^{2+} + 5\text{SO}_4^{2-} + 5\text{HCN} + 4\text{H}_2\text{O}$ and polyurethane foam (PUF), as a sorbent for iodine, which is formed after the reaction of an excess of oxidant with added iodide: $2\text{MnO}_4^- + 15\text{I}^- + 16\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Mn}^{2+} + 5\text{I}_3^- + 8\text{H}_2\text{O}$.

The effect of the acidity and the amount of permanganate in the oxidation of thiocyanate was studied. The optimum amount of iodide required for the formation of triiodide, was established. Effect of diverse ions was investigated.

For the study the oxidation of thiocyanate in the syringe with a capacity of 10.0 cm³ were took 1.0 cm³ of 0.5 M sulphuric acid, 1.6·10⁻⁴ M solution of permanganate, 1.0–8.0 cm³ of the sample solution containing 0.1 mmol SCN⁻ and water to a total volume of 10.0 cm³.

The mixture was stirred for 10 minutes at room temperature (~293 K) and added 1.0 cm³ 0.2 M of potassium iodide. Next, were measured the optical density of the solution triiodide ($\lambda_{\text{max}}=350$ nm) or iodine was removed from the solution triiodide on the PUF.

For this, the solution from the syringe through the membrane was transferred into a separatory funnel and this solution was passed through PUF at the rate of 2.5 cm³/min.

Sorbent pressed between sheets of filter paper was placed in the cuvette of the spectrophotometer for solid samples ($\lambda_{\text{max}}=370$ nm). Light dispersion of the solid matrix was taken into account using the method heterochromatin extrapolation.

The interference of nitrite and Fe(III) on the determination of thiocyanate could be eliminated by decomposing with sulfamic acid and by masking with fluoride.

Keywords: thiocyanate, permanganate, iodometry, solid phase-spectrophotometry, polyurethane foam.

УДК 543.422.3; 546.267.5; 547-304.2

О. Погребняк, канд. хим. наук, pogrebniak-oleg@ukr.net
ЧНУ імені Богдана Хмельницького, Черкаси

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ТІОЦІАНАТІВ N,N,N',N'-ТЕТРАЕТИЛБЕНЗИДИНОМ

Запропоновано нову непряму методику спектрофотометричного визначення тіоціанат-іонів, яка базується на їх окисненні відомим надлишком хлорату(I) з наступним фотометруванням продукту окиснення N,N,N',N'-тетраетилбензидину при 475 нм. Межа виявлення тіоціанату (за 3-критерієм) дорівнює 0,12 мг/дм³. Лінійність градувального графіку зберігається в діапазоні 0,4–4,0 мг/дм³, $s_r \leq 0,04$, $n = 7$.

Ключові слова: тіоціанат, N,N-діетиланілін, N,N,N',N'-тетраетилбензидин, хлорат(I), спектрофотометрія.

Вступ. Тіоціанати використовують у багатьох галузях, зокрема, в аналітичній хімії в якісному і кількісному аналізі [1], у текстильній промисловості, при виробництві тиосечовини, в якості отрутохімікатів (інсектициди і фунгіциди), стабілізаторів горіння вибухових речовин, у процесах виділення та розділення рідкісних металів, для синтезу органічних тіоціанатів тощо [2]. Завдяки цьому тіоціанати разом зі стічними водами потрапля-

ють у довкілля. Забруднення навколишнього середовища тіоціанатами призводить до виникнення несприятливих наслідків: порушення нормальної життєдіяльності біосфери, погіршення здоров'я людини тощо. Тому аналіз різноманітних природних і промислових об'єктів, медичних препаратів і харчових продуктів на вміст тіоціанат-іонів є досить актуальним.

Для визначення тіоціанату найчастіше використовують титриметричні, електрохімічні та спектрофотометричні (СФ) методи, як прості в обладнанні, а тому доступні для повсякденних аналізів. Дещо рідше для визначення тіоціанату використовують методи атомної абсорбції, емісійної спектроскопії та хроматографії. Інші методи застосовуються значно рідше [3, 4]. Але більшість цих методів є трудомісткими і не є екобезпечними. Також реалізація деяких методів обмежена внаслідок використання дорогого обладнання [4].

Стандартною для визначення тіоціанатів в різноманітних об'єктах вважається СФ методика [3, 5], заснована на реакції утворення кроваво-червоного комплексу з іонами Fe^{3+} . Не дивлячись на те, що ця методика відрізняється простотою і доступністю, вона є маловибірковою внаслідок залежності забарвлення від багатьох факторів та від впливу цілого ряду іонів [5].

Отже, проблема розробки вибіркової, простої, експресної та в той же час екологічно безпечної методики визначення тіоціанату у різноманітних об'єктах залишається актуальною.

Відомо [6–8], що N,N,N',N'-тетраетилбензидин (ТЕБ) у кислому середовищі окиснюється хлоратом(I) з утворенням катіону N,N-діетиламінодихінону (ДЕАДХ). Світлопоглинання продукту реакції при 475 нм змінюється прямопропорційно концентрації хлорату(I), що покладено в основу його СФ, кольориметричного та тест-визначення. **Метою даної роботи** було з'ясування можливості застосування вказаної індикаторної системи для непрямого СФ визначення SCN^- -іонів.

Реагенти, апаратура та методики дослідження. *Реагенти.* Вихідний розчин натрій хлорату(I) готували відповідно до методики [9], точну концентрацію якого встановлювали йодометрично згідно [10]. Робочі розчини натрій хлорату(I) $1,0 \cdot 10^{-1}$ моль/дм³, $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³ та $1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ готували почерговим розбавленням бідистильованою водою вихідного розчину NaClO безпосередньо перед проведенням експериментальних досліджень.

Для приготування $5,0 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ розчину ТЕБ використовували, як вихідний реактив, N,N-діетиланілін (ДЕА) марки "ч", який очищали шляхом перегонки при температурі $217 \pm 0,5$ °C. Розчин ТЕБ готували окисненням ДЕА розчином NaClO згідно [6–8].

Вихідний розчин натрій тіоціанату готували у мірній колбі ємністю 100,0 см³ розчиненням $\approx 0,2$ г NaNCS у дистильованій воді. Точну концентрацію тіоціанату встановлювали аргентометричним титруванням згідно [11]. Робочий розчин тіоціанату ($2,5 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³) готували безпосередньо перед проведенням досліджень розбавленням бідистильованою водою вихідного розчину NaNCS .

Апаратура. СФ дослідження проводили на фотометрі КФК-3 (Загорський оптико-механічний завод, Росія) в кюветах з товщиною поглинаючого шару 1,0 см проти дистильованої води. Для вимірювання значень рН водних розчинів використовували рН-метр рН-150 М зі скляним комбінованим електродом ЭСК-10601/4 (Гомельський завод вимірювальних приладів (ЗВП), Білорусь). Зважування речовин здійснювали на аналітичних терезах ВЛР-200 (Госметр, Росія). Для перемішування

розчинів використовували магнітну мішалку ММ-5 (Мукачівський завод комплексних лабораторій, Україна). Час вимірювали секундоміром СОП пр-2а-3-000 (Златоусівський годинниковий завод, Росія). Вихідні речовини висушували у сушильній електрошафі СНОЛ-3,5 (Гомельський ЗВП, Білорусь).

Методики експерименту. Дослідження впливу тривалості витримання реакційної суміші на перебіг індикаторної реакції здійснювали у такий спосіб. У стаканчиках ємністю 10,0 см³ змішували 0,2 см³ робочого розчину тіоціанату з 1,8 см³ дистильованої води, додавали 2,0 см³ розчину натрій хлорату(I) з концентрацією $1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³, витримували певні проміжки часу та додавали 1,0 см³ $5,0 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ розчину ТЕБ і вимірювали оптичну густину при 475 нм.

Для встановлення молярного співвідношення реагуючих речовин в реакції окиснення тіоціанату хлоратами(I) у стаканчики ємністю 10,0 см³ вводили різні об'єми розчину натрій хлорату(I) з концентрацією $1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ та доводили, в разі потреби, до 3,5 см³ дистильованою водою. Додавали 0,5 см³ робочого розчину натрій тіоціанату. Через 1–2 хв додавали 1,0 см³ $5,0 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ розчину ТЕБ та реєстрували світлопоглинання розчинів при 475 нм.

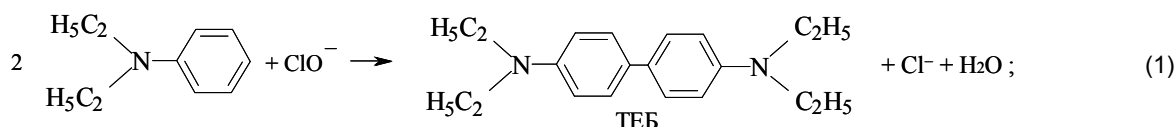
З метою встановлення оптимальної кислотності в реакції окиснення тіоціанату хлоратом(I) до 0,5 см³ робочого розчину NaNCS додавали 0–1,5 см³ сульфатної(VI) кислоти або лугу певної концентрації та, в разі необхідності, дистильовану воду, виходячи із загального об'єму 2,0 см³. До розчинів тіоціанату додавали 2,0 см³ $1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ розчину NaClO , витримували 1–2 хв та вносили 1,0 см³ $5,0 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ розчину ТЕБ і реєстрували світлопоглинання розчинів при 475 нм.

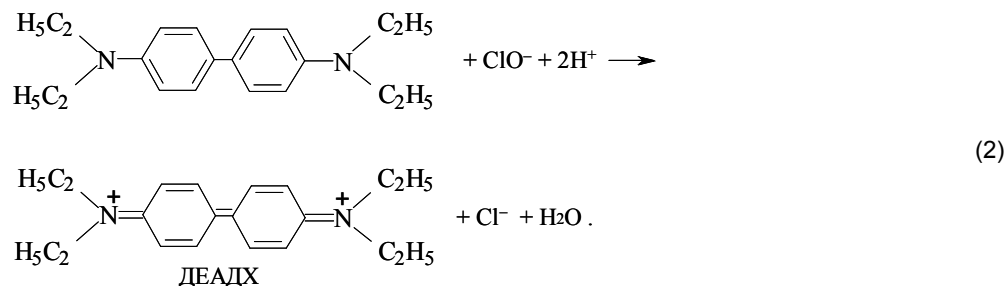
Для побудови градуального графіка (ГГ) для визначення тіоціанату у стаканчики ємністю 10,0 см³ вводили 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0; 1,2, та 1,4 см³ розчину тіоціанату ($14,5$ мг/дм³) та доводили до 2,0 см³ бідистильованою водою. До розчинів тіоціанату додавали 2,0 см³ $1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ розчину NaClO , витримували 2–3 хв та вносили 1,0 см³ $5,0 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ розчину ТЕБ та реєстрували світлопоглинання розчинів при 475 нм.

Для дослідження впливу сторонніх іонів в хімічних стаканчиках змішували по 1,0 см³ $2,5 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ розчину NaNCS і розчинів речовин, вплив яких досліджували, після чого додавали по 2,0 см³ $1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ розчину NaClO , витримували 2–3 хв та вносили 1,0 см³ $5,0 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ розчину ТЕБ та реєстрували світлопоглинання розчинів при 475 нм в кюветі товщиною 1,0 см. Коефіцієнт селективності (КС) розраховували за формулою: $\text{КС} = c(\text{X})/c(\text{NCS}^-)$, де $c(\text{NCS}^-)$ – концентрація тіоціанат-іонів в розчині, моль/дм³; $c(\text{X})$ – концентрація іонів, що заважають, при якій похибка $\leq 5\%$, моль/дм³.

Визначення тіоціанату у робочих розчинах проводили, виконуючи операції аналогічно до побудови ГГ.

Результати та їх обговорення. Окиснення ДЕА хлоратом(I) відбувається аналогічно до анодного електроокиснення третинних ароматичних амінів з утворенням катіону ДЕАДХ за наступною схемою: [6–8, 12]:





(2)

В кислому середовищі ДЕА окислюється хлоратом(І) спочатку з утворенням ТЕБ (схема 1), подальше окиснення якого приводить до утворення катіону ДЕАДХ (схема 2). Причиною виникнення забарвлення розчину є присутня в його молекулі спряжена система подвійних зв'язків.

Метою даної роботи було дослідити проходження реакції між тіоціанатом та надлишком хлорату(І) з подальшим окисненням цим надлишком ТЕБ у середовищі сульфатної(VІ) кислоти та застосувати забарвлений продукт цієї реакції (ДЕАДХ) для кількісного визначення NCS^- -іонів методом спектрофотометрії.

З метою встановлення оптимальних умов окиснення NCS^- хлоратом(І) дослідили тривалість витримування реакційної суміші, молярне співвідношення реагуючих речовин та кислотність середовища на величину аналітичного сигналу.

Результати дослідження впливу тривалості витримування реакційної суміші на перебіг індикаторної реакції наведено на рис. 1. Встановлено, що стабільні значення оптичної густини спостерігаються при витримуванні реакційної суміші впродовж 1-2 хв.

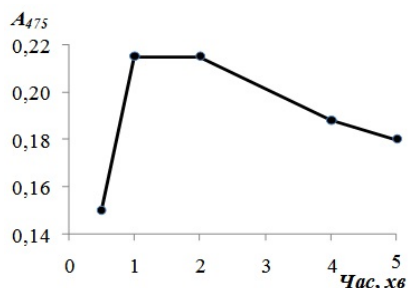


Рис. 1. Залежність оптичної густини розчину ТЕБ від часу витримування суміші ClO^- - NCS^- . Концентрації, моль/дм³: ТЕБ – $1 \cdot 10^{-3}$, ClO^- – $1 \cdot 10^{-4}$, NCS^- – $1 \cdot 10^{-5}$; $\ell = 1,0$ см

Результати дослідження молярного співвідношення реагуючих речовин у реакції окиснення тіоціанату хлоратом(І) наведено на рис. 2.

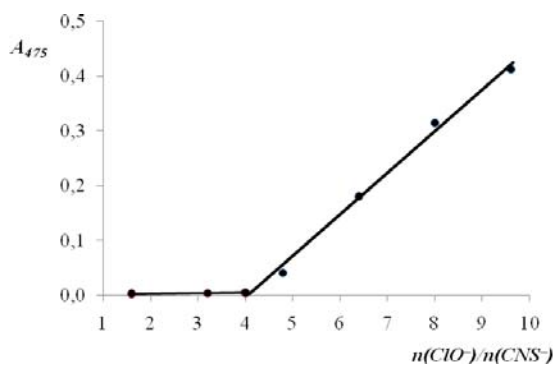
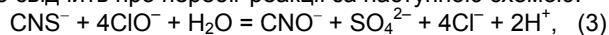


Рис. 2. Залежність оптичної густини $1 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ розчину ТЕБ від молярного відношення хлорат(І)/тіоціанат. Концентрація NaNCS – $2,5 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³; $\ell = 1,0$ см; час витримування сумішей – 1-2 хв.

З рис. 2 видно, що точка перегину відповідає молярному співвідношенню реагуючих речовин рівному 1:4, що свідчить про перебіг реакції за наступною схемою:



Це добре узгоджується з даними літератури [3].

Результати дослідження оптимальної кислотності в реакції окиснення тіоціанату хлоратом(І) наведено на рис. 3.

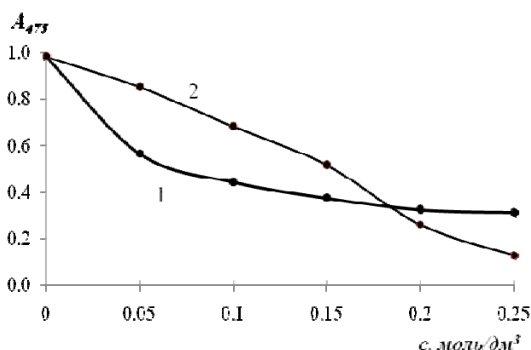


Рис. 3. Залежність оптичної густини розчину ТЕБ від концентрації доданої кислоти(1) або лугу(2) в суміші ClO^- - NCS^-

Концентрації, моль/дм³: ТЕБ – $1 \cdot 10^{-3}$, ClO^- – $4 \cdot 10^{-4}$, NCS^- – $2,5 \cdot 10^{-5}$; $\ell = 1,0$ см; час витримування сумішей – 5 хв

З рис. 3 видно, що найкраще реакція проходить без додавання кислоти або лугу, а саме у слабколужному середовищі – $\text{pH} = 9,6$, $c(\text{OH}^-) = 4,0 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³, яке створюється за рахунок додавання реагенту-окисника NaClO . Таким чином, оптимальними було обрано умови: $\text{pH} = 9,6$, час попереднього витримування реакційної суміші 1–2 хв.

Непряме спектрофотометричне визначення тіоціанату N,N,N',N'-тетраетилбензидином. За оптимальних умов реакції світлопоглинання розчину ТЕБ при 475 нм зменшується пропорційно збільшенню концентрації тіоціанату в розчині, що було покладено в основу його визначення. Кількісне визначення тіоціанату проводили методом ГГ. Рівняння ГГ має вигляд:

$\Delta A_{475} = (0,015 \pm 0,008) + (0,194 \pm 0,003) \cdot c(\text{NCS}^-)$, мкг/см³, де $\Delta A_{475} = A_0 - A_t$, A_0 і A_t – поглинання реакційної суміші за відсутності та у присутності тіоціанату, відповідно.

Коефіцієнт кореляції дорівнює 0,998 ($n = 7$, $P = 0,95$). Межа виявлення тіоціанату, розрахована за 3s-критерієм, становить 0,12 мкг/см³. Лінійність ГГ зберігається в інтервалі 0,4–4,0 мкг/см³.

Встановлення впливу сторонніх іонів на визначення тіоціанату. Результати впливу сторонніх іонів на визначення тіоціанату представлено у табл. 1. Як видно з табл. 1, такі компоненти природних вод як дигідрофосфат-, дигідропірофосфат-, нітрат-, та Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} -іони не заважають визначенню тіоціанату. Визначенню NCS^- заважають флуорид- та йодид-іони у співмірних кількостях.

Апробація методики проводилась при визначенні тіоціанату у робочих розчинах NaNCS . Для цього в мірній колбі на 100,0 см³ розчиняли наважку $\approx 0,2$ г NaNCS

та доводили дистильованою водою до мітки. Точну концентрацію тїоціанату встановлювали стандартизацією згідно [11]. Методом розбавлення стандартизованого розчину готували контрольні розчини з вмістом тїоціанату 1,00 та 2,50 мг/см³, які аналізували за методикою аналогічною до побудови ГГ. Результати визначення тїоціанату у робочих розчинах наведено у табл. 2.

Таблиця 1
Результати дослідження впливу сторонніх іонів при визначенні $2,0 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³ тїоціанату

Іон	K _c
H ₂ PO ₄ ⁻ , NO ₃ ⁻ , Zn ²⁺ , Cd ²⁺	1800
H ₂ P ₂ O ₇ ²⁻ , Ni ²⁺ , Cu ²⁺	1600
Cl ⁻	180
ClO ₃ ⁻	120
IO ₃ ⁻ , IO ₄ ⁻	12
BrO ₃ ⁻	10
I ⁻	1,6
F ⁻	1

Таблиця 2
Результати визначення тїоціанату у робочих розчинах методом "введено-знайдено" (P = 0,95; n = 5)

Вміст NCS ⁻ , мг/дм ³		s _r
Введено	Знайдено $x \pm \Delta x$	
1,00	0,95 ± 0,05	0,04
2,50	2,48 ± 0,12	0,03

З табл. 2 видно, що методика характеризується задовільною правильністю та збіжністю, відносно стандартне відхилення не перевищує 0,04, що, поряд із простотою виконання і задовільною вибірковою свідчить про перспективність її застосування для визначення тїоціанату в різноманітних об'єктах.

Висновки. Методика характеризується задовільною чутливістю і вибірковою, досить проста у виконанні і екологічно безпечна, а реагенти доступні і стійкі при зберіганні. У порівнянні зі стандартною СФ методикою [5] запропонована методика є більш експресною та вибірковою стосовно компонентів природних вод. Результати апробації методики свідчать про її задовільну правильність і збіжність.

Автор висловлює щире подяку завідувачу кафедри аналітичної хімії Київського національного універси-

О.О. Погребняк, канд. хим. наук, pogrebniak-oleg@ukr.net
ЧНУ імені Богдана Хмельницького, Черкаси

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТИОЦИАНАТОВ N,N,N',N'-ТЕТРАЭТИЛБЕНЗИДИНОМ

Предложена новая косвенная методика спектрофотометрического определения тїоціанат-ионов, основанная на их окислении известным избытком гипохлорита с последующим фотометрированием продукта окисления N,N,N',N'-тетраэтилбензидина при 475 нм. Предел обнаружения тїоціаната (по 3-критерию) равен 0,12 мг/дм³. Линейность градуировочного графика сохраняется в диапазоне 0,4-4,0 мг/дм³, s_r ≤ 0,04, n = 7.

Ключевые слова: тїоціанат, N,N-диэтиланилин, N,N,N',N'-тетраэтилбензидин, гипохлорит, спектрофотометрия.

O. Pogrebnyak, PhD, pogrebniak-oleg@ukr.net
Bogdan Hmelnytsky National University of Cherkassy, Cherkassy

THE SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF THIOCYANATE WITH N,N,N',N'-TETRAETHYLBENZIDINE

A new spectrophotometric indirect method for thiocyanate determination was proposed. The method is based on thiocyanate oxidation by the known excess of hypochlorite and following measurement of absorbance of the oxidation product by an excess hypochlorite of N,N,N',N'-tetraethylbenzidine at 475 nm. When determining optimal conditions of the reaction and verification of its suitability for analytical purposes we investigated the relationship between N,N,N',N'-tetraethylbenzidine oxidation products and the molar ratio n(CIO⁻)/n(CNS⁻) in the initial solution of the reagent, the exposure time of the reaction mixture, the optimum reagent concentrations and acidity of the medium. The detection limit (blank + 3σ) for thiocyanate is 0.12 mg·L⁻¹ where σ is the standard deviation of blank estimation. The linearity range of the calibration graph was over 0.4–4.0 mg·L⁻¹ of thiocyanate (s_r ≤ 0.04, n = 7). The metrological characteristics of the procedure were checked by on the working samples. Results of testing methods satisfactory evidence of its accuracy and convergence. The effect of foreign ions in thiocyanate determination of $2.0 \cdot 10^{-5}$ mol·L⁻¹ has been studied. Established that components such as natural water dyhidrofosfat-, dyhidropirofosfat-, nitrate and Zn²⁺, Cd²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺-ions do not interfere with the determination thiocyanate. Determination of NCS⁻ prevent fluoryd- and iodide-ions in comparable amounts. The reagents are accessible and resistant over time. The proposed procedure is simple and suitable for thiocyanate determination in various objects.

Keywords: thiocyanate, N,N-diethylamine, N,N,N',N'-tetraethylbenzidine, hypochlorite, spectrophotometry.

тету імені Тараса Шевченка проф. Запорожець О. А. за критичні зауваження та цінні рекомендації при оформленні статті.

Список використаних джерел

1. Трохименко А. Ю., Запорожець О.А. Методы и объекты химического анализа, 2013, 8(4), 168–185.
2. Трохименко А.Ю., Запорожець О.А. Методы и объекты химического анализа, 2013, 8(4), 168–185.
3. Позин М. Е. Технология минеральных солей. Л.: Химия, 1974, Т. 2, 1512 с.
4. Позин М. Е. The technology of mineral salts. Leningrad, Chemistry, 1974, Vol. 2, 1512 p. (In Russian).
5. Бусев А.И., Симонова Л.Н. Аналитическая химия серы. М.: Наука, 1975, 272 с.
6. Бусев А. И., Симонова Л. Н. Analytical chemistry of sulfur. Moscow, Nauka, 1975, 272 p. (In Russian).
7. Мадракиан Т., Эсмазели А., Абдолмалеки А. Журн. аналит. химии, 2004, 59, 35–39.
8. Мадракиан Т., Jesmajeli A., Abdolmaleki A. Zhurnal analiticheskoy himii, 2004, 59, 35–39.
9. Уильямс У. Дж. Определение анионов: Справочник. М.: Химия, 1982, 624 с.
10. Уильямс У. Дж. Handbook of anion determination. Moscow, Chemistry, 1982, 624 p. (In Russian).
11. Запорожець О. А., Погребняк О.С., Визир Н.Н. Химия и технология воды, 2011, 33(1), 53–62.
12. Запорожець О. А., Погребняк О.С., Визир Н.Н. Химия и технология воды, 2011, 33(1), 53–62.
13. Запорожець О. А., Погребняк О.С., Визир Н.Н. Журн. аналит. химии, 2012, 67, 770–776.
14. Запорожець О. А., Погребняк О.С., Визир Н.Н. Zhurnal analiticheskoy himii, 2012, 67, 770–776.
15. Запорожець О. А., Погребняк О.С. Вісн. Черк. унів. Серія Хім. Науки, 2013, 267(14), 96–102.
16. Запорожець О. А., Погребняк О.С. Вісн. Черк. унів. Серія Хім. Науки, 2013, 267(14), 96–102.
17. Новиков Ю.В., Ласточкина К.О., Болдина З.Н. Методы исследования качества воды водоемов. М.: Медицина, 1990, 92 с.
18. Новиков Ю.В., Ласточкина К.О., Болдина З.Н. Research methods of water quality of water bodies. Moscow, Medicine, 1990, 92 p.
19. ГОСТ 11086-76. Гипохлорит натрия. Технические условия. М.: Изд. стандартов, 1976. С. 3–4.
20. ГОСТ 11086-76. Gipohlorit natrija. Tehnicheskie uslovija. M.: Izd. standartov, 1976, 3–4.
21. Бабко А. К., Пятницкий И.В. Кількісний аналіз. К.: Вища школа, 1974, 306 с.
22. Бабко А. К., Piatnyts'kyj I. V. Quantitative analysis. Kiev, Vyscha shkola, 1974, 306 p.
23. Томилов А.П., Майрановский С.Г., Фиошин М.Я., Смирнов В.А. Электрохимия органических соединений. Л.: Химия, 1968, 356 с.
24. Tomilov A.P., Majranovskij S.G., Fioshin M.Ja., Smirnov V.A. Electrochemistry of organic compounds. Leningrad, Chemistry, 1968, 356 p.

Надійшла до редколегії 14.09.15

УДК 543.544-414.7:546.881.5

А. Трохимчук, д-р. хім. наук,
О. Андріанова, канд. хім. наук
КНУ імені Тараса Шевченка, Київ
О. Сірик, асп., olena-siryk@yandex.ua
Інститут біоколоїдної хімії ім. Ф.Д. Овчаренка НАН України, Київ

АНАЛІТИЧНА ФОРМА СИЛІКАГЕЛЮ, МОДИФІКОВАНОГО КСИЛЕНОЛОВИМ ОРАНЖЕВИМ, ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ ВАНАДІЮ(V)

Одержано сорбент на основі силікагелю послідовно модифікованого полігексаметиленгуанідином та ксиленоловим оранжевим. Досліджено закономірності сорбції та десорбції ванадію(V) на отриманому сорбенті в статичному та динамічному режимах. Показано перспективність використання сорбенту для визначення ванадію(V) спектрофотометричним методом.

Ключові слова: сорбція, силікагель, ксиленоловий оранжевий, ванадій.

Вступ. Токсичність сполук ванадію обумовлює необхідність визначення його мікрокількостей в об'єктах різної складності. Незважаючи на широке поширення різних методів визначення ванадію з низькою межею визначення [1], пряме його визначення в природних та промислових об'єктах часто можливе лише після попереднього концентрування та відділення від супутніх елементів. Одним з ефективних фотометричних реагентів для визначення ванадію є ксиленоловий оранжевий (КО) [1]. Стійкість комплексів КО з ванадієм поєднується з високим значенням молярних коефіцієнтів поглинання, достатньою контрастністю реакцій і доступністю реагенту. Авторами [2-4] були синтезовані та досліджені сорбційні властивості модифікованих КО аніонообмінника і силікагелів з метою їх використання для сорбційно-фотометричного визначення ряду металів. Розроблені методики тест-визначення свинцю і цинку у вигляді комплексів з КО, адсорбційно закріплених на поверхні силікагелю, модифікованого високомолекулярними четвертинними амонієвими солями [5, 6]. Однак процес отримання ЧАС-СГ досить трудомісткий з використанням неводних розчинників. Крім того, ЧАС десорбуються з поверхні модифікованих силікагелів при $\text{pH} < 3$, що обмежує їх застосування.

Нами показано [7-9], що фіксацію аніонних барвників легко здійснити на поверхні оксидних матеріалів попередньо модифікованих полігексаметиленгуанідином (ПГМГ). Завдяки добрій розчинності модифікатора ПГМГ-хлориду, фіксація аміну на поверхні відбувається у водній фазі. Сам ПГМГХ малотоксичний, відносно дешевий, багатотоннажний і комерційно доступний продукт.

Мета даної роботи – створення нової форми аналітичного реагенту, а саме ксиленолового оранжевого, закріпленого на силікагелі (СГ), з попередньо іммобілізованим ПГМГ, для концентрування та наступного сорбційно-спектрофотометричного визначення ванадію(V).

Експериментальна частина. Для модифікування використовували силікагель Silika Gel 60 фірми "Merck" (фракція 0,16-0,2 мм, середній діаметр пор 12 нм, питома поверхня 260 м²/г). Синтез силікагелю імпрегнованого полігексаметиленгуанідином (СГ-ПГМГ) описаний в [7].

КО кваліфікації ч.д.а. очищали за методикою [10]. Вихідний розчин барвника готували розчиненням точної наважки ксиленолового оранжевого в бідистильованій воді. Робочі розчини готували розведенням вихідних розчинів безпосередньо перед експериментом. Рівноважну концентрацію КО вимірювали спектрофотометрично за його власним поглинанням при $\lambda = 440$ нм або 540 нм ($\text{pH} \geq 5,7$). Необхідне значення pH створювали додаванням буферних розчинів і контролювали pH-метром-мілівольтметром pH 150M.

При проведенні сорбції КО в статичному режимі в контактні колби об'ємом 25-50 см³ вносили 0,1 г СГ-ПГМГ, додавали 25 см³ $4 \cdot 10^{-5}$ М розчину КО з різним

значенням pH від 1 до 9. Час контакту фаз варіювали від 5 до 60 хвилин. Далі рівноважний розчин декантували і визначали рівноважну концентрацію КО при тих же значеннях pH, що і проводили експеримент.

При проведенні сорбції ванадію в статичному режимі в контактні колби вносили 0,1 г СГ-ПГМГ-КО, додавали 25 см³ розчину V(V) з pH від 2 до 9. Час контакту фаз варіювали від 5 до 30 хвилин. Розчин декантували і визначали рівноважну концентрацію ванадію спектрофотометрично.

У динамічному режимі сорбції робочі розчини пропускати через скляні колонки діаметром 0,5 см які заповнювали 0,1 г СГ-ПГМГ-КО з швидкістю до 2 см³/хв. Рівноважну концентрацію V(V) в розчині, як і в статичних умовах сорбції, визначали спектрофотометрично по поглинанню його комплексу з ксиленоловим оранжевим при $\lambda = 540$ нм [1]. Поглинання розчинів вимірювали на фотоколориметрі КФК-1. Ступінь вилучення V(V) визначали за формулою: $R, \% = ((C_0 - C_h) / C_0) \cdot 100$, де C_0 і C_h початкова і рівноважна концентрація ванадію(V) відповідно. Динамічну обмінну ємність до проскоку (ДОЕпр) розраховували за формулою: $\text{ДОЕпр (моль/г)} = C_0 \cdot V_{\text{пр}} / m$, де C_0 – вихідна концентрація елементу (моль/дм³); $V_{\text{пр}}$ – об'єм розчину (см³) пропущений через сорбент до появи іонів металу у фільтраті, тобто до проскоку; m – маса сорбенту (г).

Результати та їх обговорення. Ксиленоловий оранжевий є 6-основною кислотою, для різних протолітичних форм якої розрахована діаграма розподілу залежно від pH (рис.1). Логарифми ступінчатих констант протонізації аніонів барвника CO^{6-} складають: $\lg K_1 = 12,61$; $\lg K_2 = 9,68$; $\lg K_3 = 7,34$; $\lg K_4 = 3,56$; $\lg K_5 = 2,16$; $\lg K_6 = 2,06$ [11]. Встановлено, що КО кількісно вилучається в широкій області pH 3-7, тобто при умовах, коли барвник існує в аніонній формі. Сорбція КО зменшується у кислій області, де він перебуває в незарядженій H_6KO – формі. Очевидно, взаємодія КО з поверхнею СГ-ПГМГ здійснюється за електростатичним механізмом за рахунок взаємодії гуанідинових груп поверхні сорбенту з сульфо- та карбоксильними групами барвника. Це підтверджує той факт, що вилучення КО з розчину зменшується при pH більше 8, коли частка цих форм є незначною.

Встановлено, що при вилученні з розчинів КО досліджуваним сорбентом час встановлення сорбційної рівноваги не перевищує 5 хвилин. Лінійний ріст адсорбції (ізотерма типу С) барвника на СГ-ПГМГ спостерігається слідом за початковим станом адсорбції, який можна описати ізотермою L-типу. Наступна лінійна ділянка з виходом на насичення дозволяє її віднести до LC2-типу і вказує на постійний розподіл КО між розчином і сорбентом [12,13]. Такі ізотерми досить часто спостерігаються для мікропористих адсорбентів при адсорбції барвників, коли відбувається збільшення поверхні адсорбенту пропорційно кількості адсорбованої речовини (від-

бувається розкриття раніше недоступної поверхні – механізм замка на застібці, блискавки). Сорбційна ємність за КО, розрахована з ізотерми сорбції при pH 4 становить 0,013 ммоль/г.

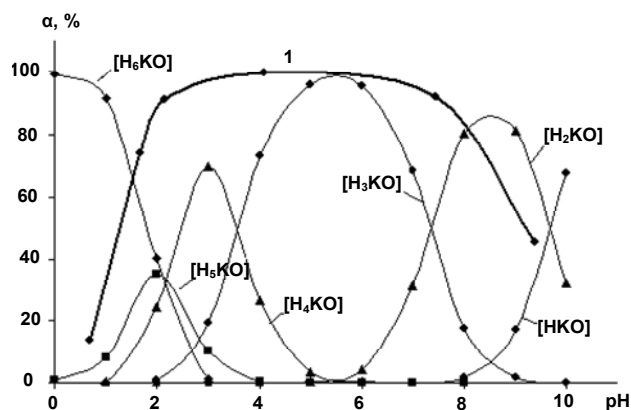


Рис. 1. Діаграма розподілу форм КО в розчині залежно від pH і залежність сорбції КО від pH на СГ-ПГМГ (1): $V=25 \text{ см}^3$, $m=0,1 \text{ г}$, $C_{\text{КО}}^0=4 \cdot 10^{-5} \text{ М}$, $t=30 \text{ хв}$.

З метою з'ясування можливості використання СГ-ПГМГ-КО в аналітичній практиці була досліджена його стійкість в залежності від pH (рис.2). В оптимальній області pH = 3-7 десорбція барвника з поверхні становить менше 2%. Це свідчить про перспективу використання даної аналітичної форми КО в аналізі. Кількісна десорбція КО з поверхні модифікованого сорбенту здійснюється в динамічних умовах 0,1 М HCl.

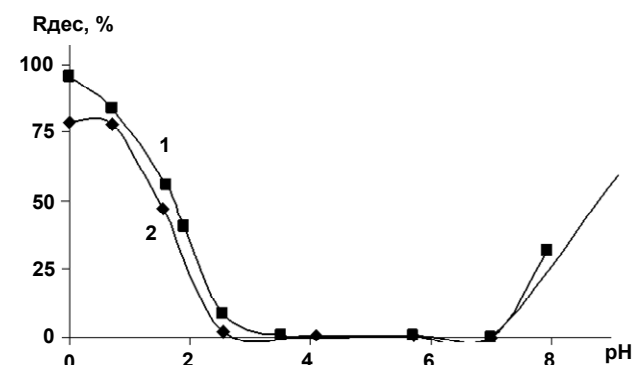


Рис. 2. Десорбція КО в динамічному (1) і статичному (2) режимах 0,1 М HCl:

$C_{\text{КО}}=0,013 \text{ ммоль/г}$; $V_{\text{HCl}}=10 \text{ см}^3$; $m=0,1 \text{ г}$; $v=2 \text{ см}^3/\text{хв}$ чи $t=30 \text{ хв}$

З метою визначення можливості використання нової аналітичної форми КО для концентрування V(V), досліджено сорбційні властивості СГ-ПГМГ-КО по відношенню до вказаного іону. Сорбція ванадію вивчена в статичних та динамічних умовах в залежності від pH, часу контакту фаз і концентрації ванадію в розчині. Залежність сорбції від pH і часу контакту фаз вивчали в області низьких концентрацій V(V) ($<10^{-4} \text{ М}$), щоб уникнути утворення полімерних частинок ванадію.

При динамічних умовах сорбція ванадію є кількісною в області pH 3,5–6, тоді як в статичних умовах максимальна сорбція спостерігається у вузькому інтервалі pH 4–5 і досягає лише 77% (рис.3а). Значення коефіцієнтів розподілу в оптимальній області pH для динамічних умов склали $2,3 \cdot 10^4 \text{ см}^3/\text{г}$. Діапазон pH максимального вилучення ванадію збігається з діапазоном pH утворення комплексів V(V) з КО у водних розчинах [1].

Порівнюючи отримані результати сорбції з даними діаграми розподілу форм V(V) в розчині залежно від pH (рис. 3б), можна зробити висновок, що ванадій сорбується у вигляді VO_3^- .

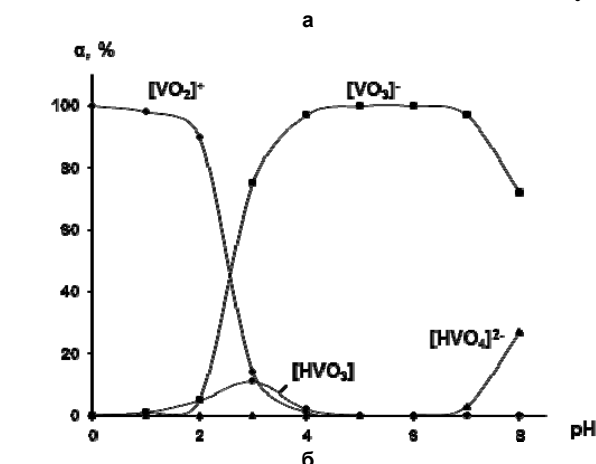
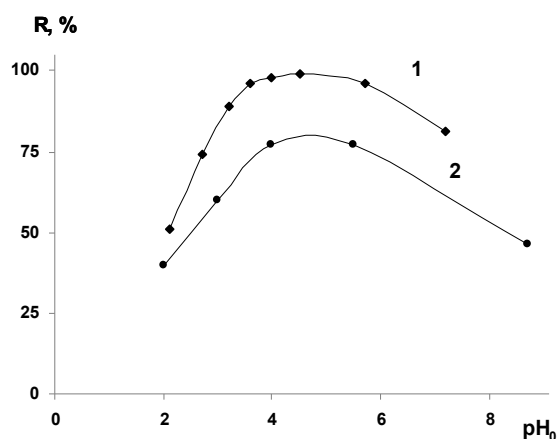


Рис. 3. Залежність сорбції V(V) від pH (а) на СГ-ПГМГ-КО в динамічному (1) і статичному (2) режимах: $V=25 \text{ см}^3$, $m=0,1 \text{ г}$, $C_{\text{V}}^0=7,5 \cdot 10^{-5} \text{ М}$ (4 мкг/см^3); $t=30 \text{ хв}$; і діаграма розподілу форм V(V) в розчині залежно від pH (б): константи рівноваги взяті в [1].

В оптимальних умовах кислотності, сорбційна рівновага при вилученні V(V) сорбентом СГ-ПГМГ-КО встановлюється менш ніж за 5 хвилин при статичному режимі сорбції чи при швидкості пропускання розчину $<2 \text{ см}^3/\text{хв}$ – в динамічному.

При порівнянні десорбції ванадію з поверхні сорбенту 0,1-1 М HCl і HNO_3 в динамічному режимі встановлено, що найкращим елюентом є 1М HCl. Ванадій при цьому десорбується з поверхні кількісно у вигляді комплексу з КО, що дозволяє проводити його визначення безпосередньо після десорбції спектрофотометричним методом. Для підтвердження цього ми проводили визначення V(V) методом "введено-знайдено". Через колонку, що містить 0,1 г СГ-ПГМГ-КО пропускали 25 см^3 розчинів з вмістом V(V) 25, 50 і 100 мкг при pH 4. Швидкість пропускання розчину – $<2 \text{ см}^3/\text{хв}$. Після цього ванадій десорбували 10 см^3 1М HCl у вигляді комплексу з КО, створювали pH 4 додаванням 1М NaOH і визначали вміст ванадію(V) спектрофотометричним методом з вимірюванням поглинання його комплексу з КО при $\lambda=540 \text{ нм}$, порівнюючи отримані значення з градувальним графіком. Ванадій був знайдений в кількостях, відповідних 98–99% від введеного.

Таким чином, створена нами нова форма аналітичного реагенту, а саме ксиленового оранжевого, закріпленого на силікагелі з іммобілізованим ПГМГ, є перспективною для сорбційно-спектроскопічного визначення ванадію(V). За своїми характеристиками отриманий сорбент не поступається хімічно модифікованому силікагелю з групами імідооцтової кислоти [14], проте його значною перевагою є простота синтезу, поряд з низькою вартістю витратних малотоксичних матеріалів.

Список використаних джерел

- Музгин В.Н., Хамзина Л.Б., Золотавин В.Л., Безрукова И.Я. Аналитическая химия ванадия. М.: Наука, 1981, 215 с.
- Muzgin V.N., Hamzina L.B., Zolotavin V.L., Bezrukova I.Ja. Analytical chemistry of vanadium. Moscow, Science, 1981, 215 p. (in Russian).
- Брыкина Г.Д., Лебедева Г.Г., Агапова Г.Ф. Журн. аналит. химии, 1990, 45(9), 1838.
- Brykina G.D., Lebedeva G.G., Agapova G.F. Zhurnal Analiticheskoi Khimii, 1990, 45(9), 1838.
- Трутнева Л.М., Швоева О.П., Савин С.Б. Журн. аналит. химии, 1989, 44(10), 1804.
- Trutneva L.M., Shvovoeva O.P., Savin S.B. Zhurnal analiticheskoi khimii, 1989, 44(10), 1804.
- Холин Ю.В., Корнеев С.В., Христенко И.В., Pissetti F., Gushikem Y. Методы и объекты химического анализа, 2008, 3(1), 64–74.
- Holin Ju.V., Korneev S.V., Hristenko I.V., Pissetti F., Gushikem Y. Metody i ob'ekty himicheskogo analiza, 2008, 3(1), 64–74.
- Запорожец О.А., Цюкало Л.Е. Talanta, 2002, 58, 861–868.
- Zaporozhchec O.A., Cjukalo L.E. Zhurnal analiticheskoi khimii, 2004, 59(4), 434–439.
- Trokhymchuk A.K., Maglova T.V., Leshchenko V.N. Polish. J. Chem., 2008, 82, 453–459.
- Лещенко В.Н., Андрианова Е.Б., Грицкив А.Я., Трохимчук А.К. Укр. хим. журнал, 2010, 76(4), 9–15.
- Leshchenko V.N., Andrianova E.B., Grickiv A.Ja., Trokhymchuk A.K. Ukrainskii khimicheskii zhurnal, 2010, 76(4), 9–15.
- Трохимчук А.К., Магльована Т.В., Баранова Г.И. Патент 81830. Україна, 2008.
- Trokhymchuk A.K., Mahl'ovana T.V., Baranova H.I. Patent of Ukraine 81830, 2008 (in Ukrainian).
- Murakami M., Yoshino T., Harasawa S. Talanta, 1967, 4, 1293–1307.
- Ghijliva M.B., Bamdad F., Chasemi J. Talanta, 1998, 46, 875–894.
- Giles C.H., MacEwan T.N., Nakhwa S.N., Smith D. J. Chem. Soc., 1960, 9, 3973–3993.
- Парфит Г., Рочестер К. Адсорбция из растворов на поверхности твердых тел. М.: Мир, 1986, 448 с.
- Parfit G., Rochester K. Adsorption from solutions onto solid surfaces. Moscow, Mir, 1986, 448 p. (in Russian).
- Садикова З.А., Тихомирова Т.И., Лапук А.В., Фадеева В.И. Журн. аналит. химии, 1997, 52(3), 234–236.
- Sadikova Z.A., Tihomirova T.I., Lapuk A.V., Fadeeva V.I. Zhurnal analiticheskoi khimii, 1997, 52(3), 234–236.

Надійшла до редколегії 19.03.15

A. Трохимчук, д-р хим. наук, Е. Андрианова, канд. хим. наук
 КНУ имени Тараса Шевченка, Киев
 E. Сирьк, асп., olena-siryk@yandex.ua
 Институт биокolloидной химии им. Ф.Д. Овчаренко НАН Украины, Киев

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ФОРМА СИЛИКАГЕЛЯ, МОДИФИЦИРОВАННОГО КСИЛЕНОЛОВЫМ ОРАНЖЕВЫМ, ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВАНАДИЯ(V)

Получен сорбент на основе силикагеля последовательно модифицированного полигексаметиленгуанидином и ксиленоловым оранжевым. Изучены закономерности сорбции и десорбции ванадия(V) на полученном сорбенте в статическом и динамическом режимах. Показано перспективность использования сорбента для определения ванадия(V) спектрофотометрическим методом.

Ключевые слова: сорбция, силикагель, ксиленоловый оранжевый, ванадий.

A. Trokhymchuk, Dr. Sci., O. Andrianova, PhD
 Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv
 O. Siryk, PhD-Student, olena-siryk@yandex.ua
 F.D. Ovcharenko Institute of Biocolloidal Chemistry, NAS of Ukraine, Kyiv

ANALYTICAL FORM OF SILICA MODIFIED BY XYLENOL ORANGE FOR THE DETERMINATION OF VANADIUM(V)

Silica gel based sorbent (SG) sequentially modified by polyhexamethylene guanidine (PHMG) and xyleneol orange (XO) was obtained. It is found that XO quantitatively recover from solution in a wide range of pH 3-7, which corresponds to its presence in solution in anionic form. Fixation of XO on SG-PHMG-surface is realized due to electrostatic interaction between guanidine groups of the sorbent surface with sulfo- and carboxyl groups of the dye. Quantitative desorption of XO occurs in the dynamic conditions by 0.1 M HCl. Sorption of vanadium (V) occurs in the form of anion VO_3^- . Reduction of contents of this form, which occurs in subacid and alkaline conditions, leads to a decrease in the degree of extraction of vanadium. Quantitative sorption of vanadium in dynamic mode occurs in the range of pH 3.5-6 whereas in static conditions, maximal sorption observed at pH range of 4-5 and is only 77%. Distribution coefficient in optimal pH conditions for dynamic sorption is $2.3 \cdot 10^4 \text{ cm}^3/\text{g}$.

Desorption of vanadium from the surface of the sorbent using 1M HCl in static conditions is quantitative and allows to conduct its further determination by spectrophotometric method.

Characteristics of the obtained sorbent is not inferior chemically modified silica with iminodiacetic acid groups, however, has a significant advantage in simplicity and environmental security of synthesis, low cost and availability of consumables and the possibility of determination of vanadium(V) directly after desorption by spectrophotometric method.

Keywords: sorption, silica gel, xyleneol orange, vanadium.

УДК 543.48: 543.6: 54.06

A. Паустовська, асп., anastassin89@gmail.com,
 О. Запорожець, д-р хім. наук,
 К. Поліщук, асп.,
 А. Коноваленко, студ.
 КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

АДСОРБЦІЙНО ЗАКРІПЛЕНА НА АЕРОСИЛІ ІНДИКАТОРНА СИСТЕМА "Zr(IV)-АРСЕНАЗО І" ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ ФЛУОРИДУ У ВОДІ, ЗАСОБАХ ДОГЛЯДУ ЗА РОТОВОЮ ПОРОЖНИНОЮ ТА БІОАКТИВНИХ ДОБАВКАХ

Запропоновано методику сорбційно-спектроскопічного визначення 0,04–1,0 мг/л флуориду за забарвленням закріпленого на модифікованому тетрадециламоній бромідом аеросилі комплексу Zr(IV) з Арсеназо І. Заважаючий вплив гідрофосфатів та сульфатів усували додаванням Барію хлориду. Апробація методики на зразках бутильованої води, засобів догляду за ротовою порожниною та вітамінно-мінерального комплексу свідчить про задовільну правильність та відтворюваність результатів.

Ключові слова: флуорид, арсеназо І, цирконій, четвертинна амонієва сіль.

Вступ. Флуорид є важливим мікроелементом для людського життя та здоров'я. Оскільки нестача флуориду в організмі призводить до виникнення карієсу, його вводять до засобів догляду за ротовою порожниною

та біологічно-активних добавок [1; 2]. Однак, потрапляння надлишкових кількостей флуориду до організму людини сприяє розвитку важкого захворювання – флюорозу, а також порушенням мови, пам'яті, нейронорозла-

дам [3; 4]. Крім того значні кількості флуориду можуть міститися у питній воді та напоях [5]. Тому контроль вмісту флуориду у воді, засобах догляду за ротовою порожниною та біологічно-активних добавках є актуальним завданням сучасної аналітичної хімії.

На сьогоднішній день в науковій літературі існує значна кількість присвячених визначенню флуориду публікацій. Хроматографічні методи [6-8] є чутливими, проте, потребують складної та тривалої пробопідготовки, залучення висококваліфікованого персоналу та передбачають застосування високошвидкісного обладнання. Визначення аніону за допомогою флуориселективного електроду [9] характеризується недостатньою вибірковістю та точністю. При концентрації флуориду 10^{-2} моль/л похибка становить 10%, а при концентрації – 10^{-5} моль/л істотно перевищує цей показник.

Спектрофотометричні методи (СФ) [10] є більш точними та простими та попри недостатню вибірковість широко застосовуються в аналізі. Так, для визначення флуориду у стоматологічних препаратах (зубна паста, стоматологічний гель) запропонована індикаторна реакція знебарвлення розчину Fe(III) з метилсаліцилатом [11]. Визначення флуориду у фруктах, овочах та ґрунті [12] базується на знебарвленні розчину комплексу Zr(IV) з Алізариновим червоним С. Застосування сорбційно-спектроскопічних (СС) методик дає можливість підвищити чутливість за рахунок концентрування індикаторної речовини або продуктів реакції. При цьому покращується вибірковість і екобезпечність, скорочується час елементовизначення та відкривається можливість для аналізу на місці відбору проби [13-15]. Так, шляхом концентрування на поверхні модифікованого силікагелю різнолігандного комплексу La(III) з Алізаринкомплексом (АК) та F⁻ [16], що є найбільш чутливою аналітичною формою для визначення флуориду у розчині, вдалося скоротити вдвічі час елементовизначення.

Для сорбційно-спектроскопічного визначення флуориду запропоновано індикаторну систему на основі комплексу Th(IV) з Арсеназо І (APC І) [17]. Завдяки концентруванню забарвленого комплексу на поверхні аеросилу вдалося підвищити чутливість визначення флуориду у 3 рази [17]. Відомо, що реакція Zr(IV) з APC І протікає в кислому середовищі при pH 1,3-2,0 [18] і є більш контрастною порівняно із реакцією Th(IV) з APC І. В літературі існують відомості щодо використання комплексів Zr(IV) і Al(III) з APC І для твердофазно-спектрофотометричного та візуального тестування флуориду з використанням індикаторних трубок та порошоків [19]. Методика ґрунтується на нековалентній іммобілізації APC І шляхом включення його до ксерогелевої кремнієвої кислоти (КГ) з подальшою взаємодією з розчином, що містить Zr(IV) або Al(III) та флуорид. Водночас відомостей щодо чутливості такого методу та його застосування в аналізі нами не знайдено. Оскільки, комплекс Zr(IV) з APC І має від'ємний заряд, для його іммобілізації на поверхні твердої матриці більш доцільно використати орґано-мінеральний аніоніт на основі кремнеземів, що адсорбційно модифіковані високомолекулярною четвертинною амонієвою сіллю аліфатичної природи (ЧАС). Такі сорбенти добре зарекомендували себе для вилучення металів та аніонних поверхнево-активних речовин з подальшим застосуванням їх в аналітичних цілях із спектроскопічним детектуванням [20-22]. Крім того до їх переваг належать задовільні кінетичні та стійкісні характеристики [20-22].

Метою роботи була розробка методики визначення флуориду з використанням спектроскопії дифузного відбиття за допомогою адсорбційно іммобілізованого на модифікованому четвертинною амонієвою сіллю аеросилі комплексу Zr(IV) з Арсеназо І.

Експериментальна частина. У роботі використовувались: аеросил Силлард П виробництва "Калуш" (Україна) без попередньої обробки, силікагель SG 60 "Merck" (Німеччина) без попередньої обробки, хлоридна кислота (Merck, 32%), гексан (х.ч.), хлороформ (х.ч.), тетрадециламоній бромід (ч.д.а.), ZrOCl₂·5H₂O (х.ч.), NaF "Merck" (Німеччина), APC І (ч.д.а.).

Вихідний розчин Zr(IV) ($1,00 \cdot 10^{-2}$ моль/л) готували шляхом розчинення точної наважки ZrOCl₂·5H₂O (х.ч.) в 5,0 моль/л HCl, та стандартизували відповідно до [23]. Робочі розчини отримували розбавленням вихідного розчину 0,2 моль/л HCl. Вихідний розчин APC І ($1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л) готували шляхом розчинення точної наважки препарату (ч.д.а.) у дистильованій воді. Робочі розчини отримували розбавленням вихідного розчину дистильованою водою. Вихідний розчин флуориду ($1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л) готували шляхом розчинення у дистильованій воді точної наважки NaF виробництва "Merck". Робочі розчини отримували розбавленням вихідного розчину дистильованою водою. Розчини флуориду зберігали у пластиковому посуді.

Для спектральних досліджень використовувалися спектрофотометри UV-2401 PC SHIMADZU (Японія) з кварцевими кюветами та Specord M-40 (Carl Zeiss Jena, Німеччина). Перемішування суспензій здійснювали за допомогою магнітної мішалки MM-5.

Взаємодію Zr(IV) з APC І за відсутності та у присутності флуориду вивчали наступним чином: у колби ємністю 10,0 мл додавали по 1 мл розчину Zr(IV) ($3 \cdot 10^{-4}$ моль/л) в 0,2 моль/л HCl, по 1 мл розчину APC І ($3 \cdot 10^{-4}$ моль/л) та аліквотні частини розчину ($1 \cdot 10^{-4}$ моль/л) флуориду об'ємом 0,0; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 мл, доводили до мітки дистильованою водою та ретельно перемішували. Очікували 5 хвилин для встановлення рівноваги. Реєстрували спектри поглинання отриманих розчинів. Як зразок порівняння використовували 0,02 моль/л розчин HCl.

Модифікацію аеросилу четвертинною амонієвою сіллю здійснювали за статичних умов. Для цього 40,0 мл розчину, що містить $6,25 \cdot 10^{-4}$ моль/л реагенту, перемішували з 1,00 г аеросилу впродовж 15 хв. Отриманий сорбент (ЧАС-А) відокремлювали та сушили при 70°C впродовж 60 хв.

Вилучення комплексу Zr(IV) з APC І за допомогою ЧАС-А здійснювали за статичних умов. Для цього 250 мл розчину, що містить 30 мкмоль/л комплексу Zr(IV) з APC І, перемішували з 1,000 г ЧАС-А впродовж 15 хв. Отриманий сорбент відокремлювали від розчину і висушували при 60-80°C впродовж 1 год.

Для приготування 250 мл розчину (30 мкмоль/л) комплексу Zr(IV) з APC І у колбу ємністю 250 мл додавали 25 мл розчину Zr(IV) ($3 \cdot 10^{-4}$ моль/л) в 0,2 моль/л HCl, 25 мл розчину APC І ($3 \cdot 10^{-4}$ моль/л), доводили до мітки дистильованою водою та ретельно перемішували.

Залишкову або рівноважну концентрацію комплексу Zr(IV) з Арсеназо І у розчині після сорбції контролювали СФ методом, як вказано у [23].

Ємність ЧАС-А за комплексом Zr(IV) з APC І (а, моль/г) розраховували за формулою $a = (C_0 - C) \cdot V / m$, де C_0 , C – початкова і рівноважна концентрації комплексу в розчині (моль/л), відповідно; V – об'єм розчину, л; m – маса ЧАС-А, г.

Взаємодію на межі розділу фаз "комплекс Zr(IV) з APC І сорбований на ЧАС-А – розчин флуориду" вивчали за статичних умов. Для цього 0,050 г ЧАС-А модифікованого комплексом Zr(IV) з Арсеназо І перемішували з розчинами флуориду впродовж 8 хв. Серію розчинів флуориду готували наступним чином у колби об'ємом 10,0 мл додавали аліквотні частини $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л розчину флуориду об'ємом 0,0; 0,1; 0,5; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0 мл, доводили до мітки дистильованою водою та ретельно перемішували. Отриманий

сорбент висушували при 60–80°C протягом 30 хв та вимірювали спектри дифузного відбиття сухих зразків. Як зразок порівняння використовували чистий ЧАС-А.

Результати та їх обговорення. Відомо [17], що при рН 1,7 Zr(IV) взаємодіє з Арсеназо I утворюючи стійкі комплекси складу 1:1 та 1:2. Молярний коефіцієнт поглинання комплексу еквімолярного складу становить $\varepsilon = 9 \cdot 10^3$ [24], а логарифм константи його стійкості – 17,8 [25]. При додаванні до розчину комплексу Zr(IV) з APC I флуориду спостерігається послаблення фіолетового забарвлення комплексу та поява червоного забарвлення APC I, що супроводжується зменшенням інтенсивності у максимумі поглинання комплексу (575 нм) та зростанням інтенсивності у максимумі поглинання реагенту (500 нм) (рис. 1). Це свідчить про руйнування флуоридом комплексу Zr(IV) з APC I через зв'язування Zr(IV) у більш стійкий безбарвний комплекс. Відомо, що залежно від порядку зливання реагентів, реакції у трикомпонентних системах можуть пробігати з утворенням різних продуктів [26]. Дослідження показали, що для досягнення відтворюваності результатів, в розчині солі Zr(IV) спочатку необхідно створити кінцеву кислотність. Зміна порядку змішування усіх інших компонентів реакції не впливає на результати вимірювань.

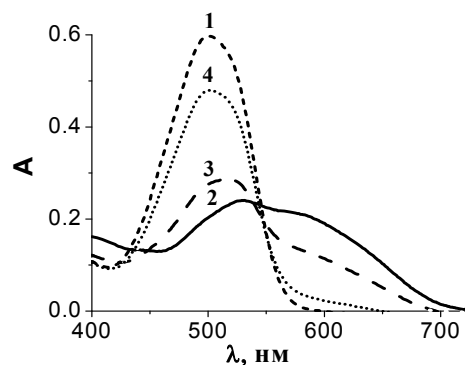
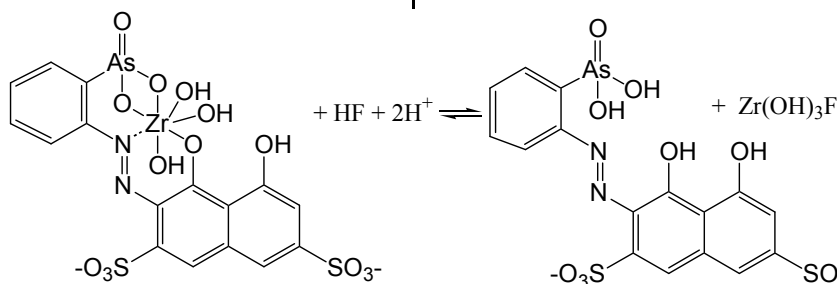


Рис. 1. Спектри поглинання Арсеназо I та комплексу Zr(IV) з Арсеназо I у розчині у присутності флуориду рН=1,7; C, мкМ: APC I – 30; Zr(IV) – 0 (1), 30 (2-4); F⁻ – 0 (1,2), 5,0 (3), 500 (4)

Враховуючи домінуючі форми флуоридної кислоти ($pK_a=3,14$ [27]), APC I [28], Zr(IV) [29, 30] та той факт, що інші ліганди не здатні замішувати гідроксил-іони в координаційній сфері Zr(IV), за оптимальних умов реакції (рН=1,7), взаємодію флуориду з комплексом Zr(IV) з APC I у розчині можна представити наступною схемою:

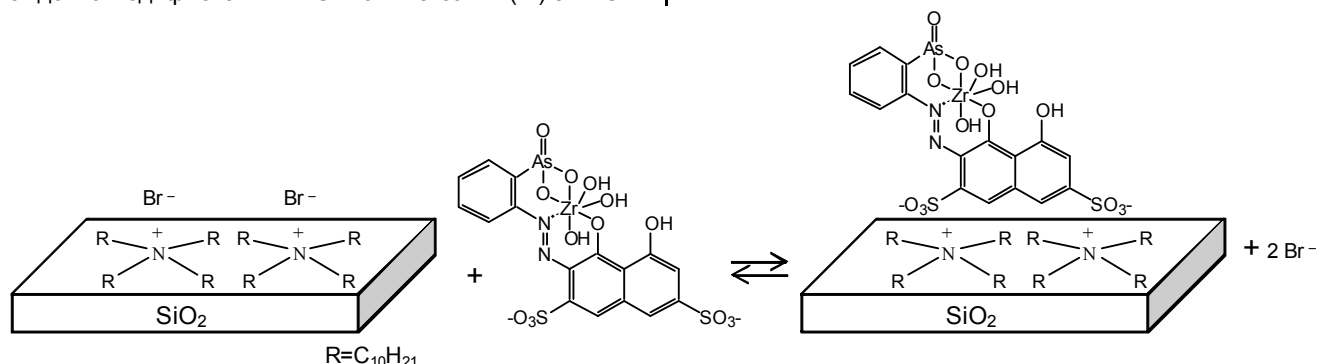


Рівняння градуального графіку (ГГ) для визначення флуориду спектрофотометричним методом має вигляд: $A_{575} = (0,250 \pm 0,002) + (-0,088 \pm 0,002) \cdot C_{F^-}$, мг/л; $R^2 = 0,999$. Діапазон визначуваних концентрацій становить 0,19 – 1,90 мг/л. Межа виявлення (МВ), розрахована за 3-с критерієм, – 0,07 мг/л.

Для іммобілізації від'ємно зарядженого комплексу Zr(IV) з Арсеназо I як матрицю використовували модифіковані четвертинною амонієвою сіллю аліфатичної природи тетрадециламонію бромідом кремнеземом, а саме поруватий силікагель і непоруватий аеросил. В обох випадках комплекс добре вилучається за оптимальних умов його утворення у розчині. Однак, іммобілізований на поверхні силікагелю комплекс не взаємодіє з розчинами флуориду. Ймовірно через закріплення його у порах сорбенту. Тому в подальших дослідженнях використовували як індикаторну систему аеросил, поспідовно модифікований ЧАС і комплексом Zr(IV) з APC I.

Ємність сорбенту за ЧАС становила 25 мкмоль/г. Ізотерма сорбції комплексу з водного розчину на ЧАС-А наведена на рис. 2.

Видно, що ізотерма сорбції має H3-тип, що свідчить про високу спорідненість комплексу до поверхні сорбенту [31]. Ємність ЧАС-А відносно комплексу, що відповідає ділянці хемосорбції, становить 5,0 мкмоль/г при $a_{\text{ЧАС}} = 25$ мкмоль/г. З огляду на те, що заряд комплексу дорівнює "-4", а катіону ЧАС – "+1", при вказаній ємності на поверхні досягається електронейтральність, подальше збільшення концентрації комплексу у розчині не супроводжується відповідним зростанням сорбції (рис. 2). При концентрації комплексу у розчині $> 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л очевидно відбувається полішарова сорбція. На підставі отриманих результатів взаємодії розчину Zr(OH)₃APC на межі розділу фаз можна представити наступною схемою:



При обробці зразків сорбенту, модифікованого комплексом Zr(OH)₃APC, розчинами флуориду спостерігалася зміна забарвлення сорбенту від фіолетового до

червоного, що є наслідком руйнування комплексу на поверхні. На рис. 3 наведено спектри дифузного відбиття отриманих сухих зразків.

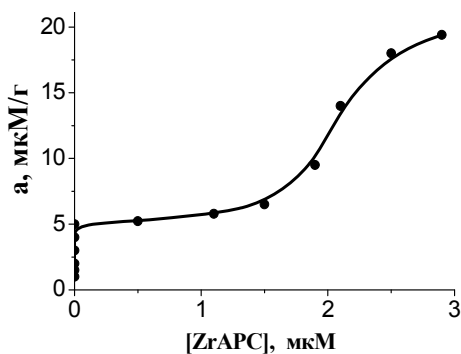


Рис. 2. Ізотерма сорбції комплексу Zr(IV) з Арсеназо I на ЧАС-А з водного розчину з pH=1,7
V/m=100 мл/г; $a_{\text{ЧАС}}=25$ мкмоль/г; $T=298\pm 2$ К

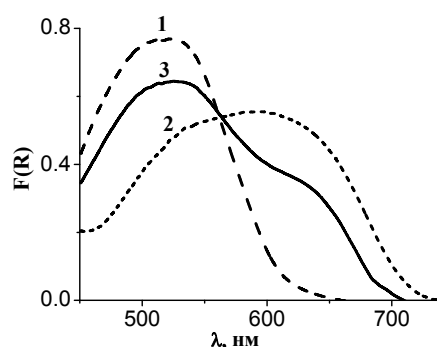
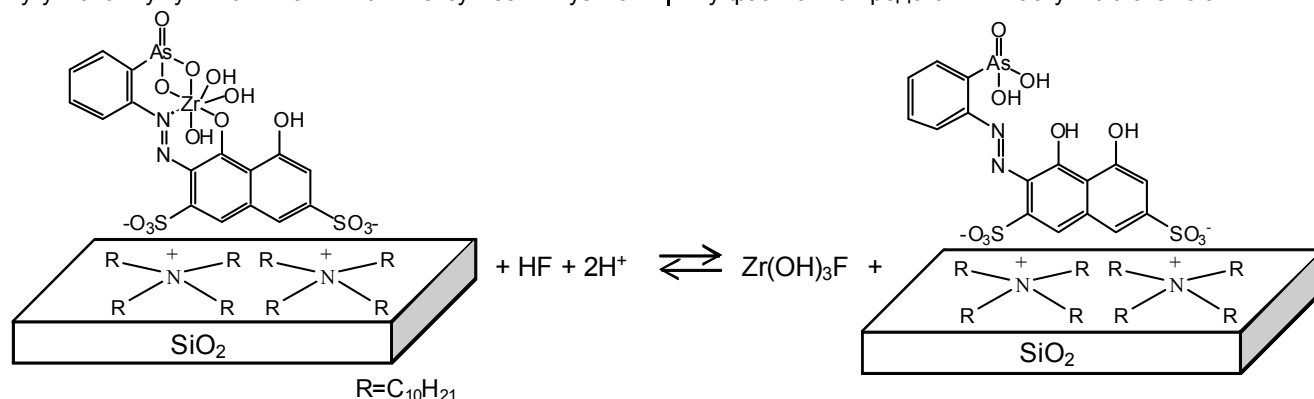


Рис. 3. Спектри дифузного відбиття сухих зразків ЧАС-А, оброблених розчинами Арсеназо I (1) та $\text{Zr(OH)}_3\text{APC}$ за відсутності (2) та у присутності флуориду (3) у розчині з pH=1,7
 $\ell=1,0$ см; C, мкмоль: APC – 30; Zr(IV) – 0 (1); 30 (2,3); F^- – 0 (1, 2); 500 (3)

Видно, що при збільшенні концентрації флуориду у розчині зменшується інтенсивність аналітичного відгук у максимумі поглинання комплексу і збільшується

у максимумі поглинання реагенту, що підтверджує зроблені раніше припущення. Взаємодію на межі розділу фаз можна представити наступною схемою:



Рівняння ГГ для сорбційно-спектроскопічного (СДВ) визначення флуориду наведено у табл. 1, №1.

Отримані спектри було оброблено також за методом кольориметрії. Параметри отриманих ГГ з використанням кольориметричних характеристик (загальна кольорова відмінність (ΔE), світлота (ΔL), насиченість (ΔS), кольоровий тон (ΔT)) наведено у табл. 1, № 2-5. Видно, що МВ при застосуванні методу кольориметрії ≥ 50 разів вища порівняно із спектроскопічною методикою при використанні як аналітичного сигналу функції Гуревича-Кубелки-Мунка. Розрахована за 3 σ -критерієм МВ становить 0,02 мг/л і є в 3,5 рази нижчою порівняно з МВ у випадку проведення індикаторної реакції у розчині.

Кольори отриманих сорбентів змінюються від фіолетового до рожевого, що може бути використано для розробки кольорової шкали для візуального тест-визначення флуориду. За крок шкали обрали концентрації, при яких

$\Delta E=10$ [32]. Втім виявилось, що око людини починає розрізняти кольори при концентрації флуориду $\geq 10^{-4}$ моль/л, що не є привабливим для аналітичних цілей.

Метрологічні характеристики розробленої методики перевірено при визначенні флуориду у робочих розчинах. Визначення проводили за ГГ. Результати наведено у табл. 2.

З табл. 2 видно, що методика характеризується правильністю та повторюваністю. Дослідження стабільності готової аналітичної форми у часі показало, що вона є придатною до використання впродовж двох років.

Дослідження заважаючого впливу показало, що визначенню флуориду заважають сульфати та фосфати, вплив яких усували додаючи розчин барію хлориду.

Розроблену методику було апробовано на питній воді, засобах догляду за ротовою порожниною та вітамінно-мінеральному комплексі. Результати наведено в табл.3.

Таблиця 1

Параметри рівнянь ГГ $y=(a\pm\Delta a)+(b\pm\Delta b)\cdot C$, мкмоль для сорбційно-спектроскопічного визначення флуориду

Метод	№	Аналітичний відгук	$a\pm\Delta a$	$b\pm\Delta b$	R^2	МВ, мг/л	Діапазон лінійності, мг/л
СДВ	1	F(R)	$0,482\pm 0,003$	$-0,52\pm 0,03$	0,998	0,02	0,04–1,0
	2	ΔE	42 ± 1	90 ± 13	0,9016	1,0	2,0 – 20
	3	ΔL	41 ± 2	104 ± 21	0,9327	3,0	4,0 – 20
	4	ΔS	$40,0\pm 0,1$	210 ± 32	0,9119	1,0	2,0 – 20
	5	ΔT	$-5,39\pm 0,004$	$29\pm 1,0$	0,9964	2,0	3,0 – 20

Таблиця 2

Перевірка правильності визначення F^- сорбційно-спектроскопічним методом (n=3, P=0,95)

№	C(F ⁻), мг/л		S _r
	Введено	Знайдено	
1	0,095	$0,092\pm 0,014$	0,01
2	0,140	$0,135\pm 0,020$	0,02
3	0,190	$0,196\pm 0,027$	0,01

Таблиця 3

Результат визначення вмісту флуориду ($n=3$, $P=0,95$)

Об'єкт	Вміст F^-		S_r
	Заявлено	Знайдено, $\bar{x} \pm \Delta x$	
Вода Боржомі	≤ 8 мг/л	$6,4 \pm 0,3$	0,04
Ополіскувач Colgate Plax	4,5 мг/порція (20 мл)	$4,4 \pm 0,2$	0,02
Зубна паста Procudent	1,45 мг/г	$1,5 \pm 0,1$	0,03
Вітамінно-мінеральний комплекс "Фтор-активний"	1,0 мг/табл	$1,1 \pm 0,1$	0,04

Визначення флуориду у питній воді "Боржомі" проводили методом добавок. Для цього аликвоту аналізованої води об'ємом 2,50 мл переносили у колбу об'ємом 25,0 мл, додавали добавку 0,001 моль/л розчину флуориду об'ємом: 0,00; 0,50; 1,00; 1,50 мл, та 1,50 мл 0,001 моль/л розчину $BaCl_2$, доводили до мітки дистильованою водою. Розчин ретельно перемішували та відфільтровували крізь фільтр "синя стрічка". Відбирали аликвоту фільтрату об'ємом 10,0 мл та проводили подальші операції згідно методики.

Визначення флуориду в ополіскувачі Colgate Plax. Аналізований ополіскувач забарвлений у синій колір, з використанням барвника аніонного типу, що заважати-ме визначенню флуориду за розробленою методикою. Барвник запропоновано вилучати аніонообмінником, модифікованим ЧАСом силікагелем (ЧАС-СГ). Аликвоту зразка об'ємом 20,0 мл перемішували 10 хв з 0,075 г сорбенту ЧАС-СГ. Отриману суспензію відфільтровували крізь фільтр "синя стрічка". У мірному стакані до аликвоти фільтрату об'ємом 0,02 мл додавали 2 мл 0,1 моль/л HCl , дистильовану воду до загального об'єму 10,0 мл та проводили подальші операції згідно методики. Вміст флуориду визначали за ГГ.

Визначення флуориду у зубній пасті Procudent проводили за ГГ. Для цього 0,2500 г зразку розмішували з 50,0 мл дистильованої води, отриману суспензію фільтрували через мембранний фільтр. Аликвоту отриманого фільтрату об'ємом 2,50 мл переносили у колбу об'ємом 25,0 мл, додавали 1,50 мл 0,001 моль/л розчину $BaCl_2$ та доводили до мітки дистильованою водою.

Розчин ретельно перемішували та відфільтровували крізь фільтр "синя стрічка". У мірному стакані до аликвоти фільтрату об'ємом 8,0 мл додавали 2 мл 0,1 моль/л HCl , та проводили подальші операції згідно методики.

Визначення флуориду у вітамінно-мінеральному комплексі "Фтор-активний" проводили за ГГ. Для цього 10 таблеток зважували на аналітичних терезах і рахували середню масу однієї таблетки ($m=0,4899$ г). Потім таблетки розтирали у ступці і відбирали отриманого порошку масою 0,4899 г. Порошок розчиняли у 100 мл дистильованої води, перемішували та відфільтровували крізь фільтр "синя стрічка". У мірному стакані до аликвоти фільтрату об'ємом 0,50 мл додавали 9,50 мл дистильованої води, та проводили подальші операції згідно методики. Вміст флуориду визначали за ГГ.

Наведені в табл. 3 дані свідчать про задовільну правильність, точність та відтворюваність розробленої методики, а також про можливість її використання для контролю вмісту флуориду у об'єктах різного виду.

У табл. 4 наведено порівняння запропонованої методики зі стандартними потенціометричною (ПТ) та СФ методиками, а також з кращими аналогами з літератури. Сорбційно-спектроскопічна методика не поступається за чутливістю стандартній ПТ [9] і є чутливішою за стандартну СФ [33] та за усі аналоги [2, 15, 16, 18, 19]. Порівняно з твердофазно-спектрофотометричною методикою, що раніше було запропоновано для визначення флуориду у зубній пасті та воді [2], запропонована є більш контрастною та на порядок чутливішою.

Таблиця 4

Порівняння запропонованої методики визначення F^- з аналогами та стандартними ПТ та СФ методиками

Метод	Індикаторна система (Сорбент)	Діапазон лінійності, мг/л	МВ, мг/л	Час аналізу, хв	Література
ПТ	Фтор селективний електрод	0,03–9	0,02	30	[9]
СФ	La(III)-АК	0,05–1,0	0,04	30	[33]
	Zr(IV)-АРС I	5,0–100	0,07	20	Запропонована
СС	Zr(IV)-Метилтимоловий синій (ЧАС-СГ)	0,4–4,0	0,3	10	[2]
	Th(IV) – АРС I (А)	4,0–30	0,04	15	[18]
	Zr(IV)-Алізарин (СГ)	0,2–4,0	0,1	15	[15]
	Zr(IV)-Ксиленоловий оранжевий (КГ)	0,5–10	0,04	30	[19]
	La(III)-АК (ЧАС-СГ)	0,04–0,4	0,02	15	[16]
	Zr(IV)-АРС I (ЧАС-А)	0,04–1,0	0,02	45	Запропонована

Висновки. Розроблено методику сорбційно-спектроскопічного визначення флуориду, що базується на знебарвленні закріпленого на модифікованому тетрадециламоній бромідом аеросилі комплексу $Zr(IV)$ з Арсеназо I у присутності флуориду у розчині. Методика є чутливою, простою у виконанні, не потребує високо-вартісного обладнання і може бути використана для визначення флуориду у питній воді, засобах догляду за ротовою порожниною та біологічно-активних добавках.

Список використаних джерел

- Galvis-Sánchez A.C., Santos J., Rangel A.O.S.S. Talanta, 2015, 133, 1–6.
- Zaporozhets O.A., Tsyukalo L.Ye. Anal. Chim. Acta, 2007, 597, 171–177.
- Kirk K.L. Biochemistry of the Halogens and Inorganic Halides. New York, Plenum Press, 1991, 58 p.
- Cerklewski F.L. Nutr. Res., 1997, 17, 907–929.
- Li H-r., Liu Q-b., Wang W-y., Yang L-s., Li Y-h., Feng F-j., Zhao X-y., Hou K., Wang G. J. Hazard. Mater., 2009, 167, 892–895.

- Yusenko E.M., Kapsargin F.P., Nesterenko P.N. J. Analyt. Chem., 2014, 5, 474–479.
- Wejnerowska G., Korczmarek A. J. Chromatography A, 2007, 1150, 173–177.
- Xu X. R., Li H. B., Gu J., Paeng K. J. Chromatographia, 2004, 59, 745–747.
- Harwoo J. E. Water Research, 1969, 3, 273–280.
- Marczenko Z., Balcerzak M. Spectrofotometryczne metody w analizie nieorganicznej. Warszawa: Wydawnictwo Naukowe, 1998, 712 (in Polish).
- Marczenko Z., Balcerzak M. Spectroscopic methods in inorganic analysis. Warsaw: Scientific Publishers, 1998, 712 p.
- Sundulescu R., Florean E., Roman L. J. Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 1996, 14, 951–958.
- Paul E.D., Gimba C.E., Kagbu J.A. J. Basic Appl. Chem., 2011, 1(6), 33–38.
- Zaporozhets O.A., Tsyukalo L.Ye. Anal. Chim. Acta, 2007, 597, 171–177.
- Золотов Ю. А., Иванов В. М., Амелин В. Г. Химические тест-методы анализа. М.: Едиториал УРСС, 2002, 198 с.
- Zolotov Yu. A., Ivanov V. M., Amelin V. G. Chemical Test Methods of Analysis. Moscow, Editorial URSS, 2002, 198 p. (in Russian).
- Запорожець О.А., Іванько Л.С., Капітан О.О. Наукові записки Національного університету Києво-Могилянська академія, 2002, 20, 493–496.
- Zaporozhets O.A., Ivan'ko L.S., Kapitan O.O. Naukovi zapiski Natsional'no-go universitetu Kiev-Mohylians'ka akademii, 2002, 20, 493–496.

16. Паустовська А.С., Зінко Л.С., Запорожець О.А., Наконечна В.В., Погребняк О.С. Методы и объекты химического анализа, 2015, 2, 53–60.
Paustovska A.S., Zinko L.S., Zaporozhets O.A., Nakonechna V.V., Pogrebnyak O.S. Metody i objekty himicheskogo analiza, 2015, 2, 53–60.
17. Ivanov V. M., Ershova N. I., Figurovskaya V. N. J. Analyt. Chem., 2004, 59, 314–318.
18. El-Sweify F. H., Kamel M. M. Proceedings of the sixth conference of nuclear sciences and applications, 1996, 6, 77–97.
19. Morosanova E.I., Velikodnyi A.A., Myshlyakova O.V., Zolotov Yu. A. J. Analyt. Chem., 2001, 3, 284–289.
20. Zaporozhets O.A., Nadzhafova O.Yu., Zubenko A.I., Sukhan V.V. Talanta, 1994, 41, 2067–2071.
21. Zaporozhets O.A., Nadzhafova O.Yu., Verba V.V., Dolenko S.A., Keda T.Ye., Sukhan V.V. Analyst, 1998, 123, 583–586.
22. Zaporozhets O.A., Nadzhafova O.Yu., Verba V.V., Zinchenko N.M., Sukhan V.V. Int. J. Environ. Anal. Chem., 1999, 74, 243–254.
23. Коростелев Т. П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М: Химия, 1967, 304 с.
Korostelev T. P. Preparation of solutions for chemical and analytical works. Moscow, Chemistry, 1967, 304 p.
24. Саввин С. Б. Органические реагенты группы Арсеназо III. М: Атомиздат, 1971, 350 с.
Savvin S. B. Organic reagents Arsenazo Group III. Moscow, Atomizdat, 1971, 350 p.
25. Кутейников Ф. Заводская лаборатория, 1958, 24, 1050–1052.
Kuteynikov F. Zavodskaya laboratoriya, 1958, 24, 1050–1052.
26. Соловкин А. С., Цветкова З. Н. Успехи химии, 1962, 11, 1394–1416.
Solovkin A. S., Tsvetkova Z. N. Uspekhi Khimii, 1962, 11, 1394–1416.
27. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. М: Химия, 1989, 310 с.
Lure Yu. Yu. Handbook of Analytical Chemistry. Moscow, Chemistry, 1989, 310 p. (In Russian).
28. Perrin D. D. Stability constants of metal-ion complexes. Part B. Organic ligands. Oxford-N.Y.-Toronto-Sidney-Paris-Francfurt, Pergamon Press, 1988, 527 p.
29. Perrin D. D. Dissociation constants of inorganic acids and bases in aqueous solution, second ed. New York, Pergamon Press, 1982, 236 p.
30. Baes C. F., Mesmer R. E. The hydrolysis of Cations. New York: John Wiley and Sons, 1976, 491 p.
31. Giles C.H., MacEvan T.H., Nakhwa S.N., Smith D. J. Chem. Soc., 1960, 10, 3973–3993.
32. Кириллов Е. А. Цветоведение. М: Легпромбытиздат, 1987, 128 с.
Kirillov E. A. Chromatics. Moscow, Legprombytizdat, 1987, 128 p. (In Russian).
33. ГОСТ 4386-89. Вода питьевая. Методы определения массовой концентрации флуоридов. М: ИПК Издательств Стандартов, 2010, 12.
GOST 4386-89. Voda pitevaya. Metodyi opredeleniya massovoy kontsentratsii fluoridov. M: IPK Izdatelstv Standartov, 2010, 12 (In Russian).

Надійшла до редколегії 15.09.15

A. Паустовская, асп., anastassin89@gmail.com,
О. Запорожец, д-р хим. наук, К. Полищук, асп., А. Коноваленко, студ.
КНУ имени Тараса Шевченко, Киев

АДСОРБЦИОННО ЗАКРЕПЛЁННАЯ НА АЭРОСИЛЕ ИНДИКАТОРНАЯ СИСТЕМА "Zr(IV)-АРСЕНАЗО I" ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФЛУОРИДА В ВОДЕ, СРЕДСТВАХ УХОДА ЗА ПОЛОСТЬЮ РТА И БИОАКТИВНЫХ ДОБАВКАХ

Предложено методику сорбционно-спектроскопического определения 0,04–1,0 мг/л флуорида по изменению окраски, закреплённого на модифицированном тетрадециламмоний бромидом аэросиле, комплекса Zr(IV) с Арсеназо I. Мешающее влияние гидрофосфатов и сульфатов устраняли присадкой Бария хлорида. Апробация методики на образцах бутылированной воды, средствах ухода за ротовой полостью и витаминно-минерального комплекса свидетельствует об удовлетворительной правильности и воспроизводимости результатов.

Ключевые слова: флуорид, Арсеназо I, Цирконий, четвертичная амониевая соль.

A. Paustovska, PhD student, A. Paustovska, PhD student, anastassin89@gmail.com,
O. Zaporozhets, Dr. Sci., K. Polischuk, PhD student, A. Konovalenko, student
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

INDICATOR SYSTEM "Zr(IV)-ARSENazo I" IMMOBILIZED ONTO AEROSIL FOR THE DETERMINATION OF FLUORIDE IN WATER, CARE PRODUCTS FOR THE ORAL CAVITY AND DIETARY SUPPLEMENTS

The complex of Zr(IV) with Arsenazo I has been immobilized onto organo-mineral strongly acidic anionite obtained by adsorption of tetradecylammonium bromide onto the surface of aerosil. Capacity of the anionite relatively complex that corresponds to the chemisorption was found to be $5.0 \mu\text{mol g}^{-1}$. Multilayer sorption of the complex starts at a concentration more than 5.0 mmol L^{-1} . The electrostatic immobilization mechanism has been proven. A color of the complex immobilized changes from purple to red upon the addition of fluoride. This effect could be attributed to the replacement of the Arsenazo I molecule with fluoride, which has a high affinity to Zr(IV). Analytical response turned to be maximum value under the conditions when the ratio of volume of the fluoride solution to mass of the complex Zr(IV) with Arsenazo I immobilized onto modified with tetradecylammonium bromide aerosil was 100 ml g^{-1} and the $\text{pH}=1.7$. Diffuse reflectance spectrometry has been proposed for the determination of fluoride in solution. The method is based on the measuring of the spectra of the diffuse reflectance of the complex immobilized after its interaction with fluoride solution. The detection limit and the range of linearity were found to be 0.02 mg L^{-1} and $0.04\text{--}1.00 \text{ mg L}^{-1}$, respectively. The characteristics of the analytical performance of the method proposed have been determined. The effect of foreign components from objects of analysis on the determination of fluoride has been studied. The influence of hydrophosphates and sulfates has been masked with Barium chloride. The proposed method has been successfully applied to analyses of bottled water, care products for the oral cavity and dietary supplements. The results obtained are shown to be reproducible and reliable.

Keywords: fluoride, Arsenazo I, Zirconium, quaternary ammonium salt.

УДК 541.11

Н. Усенко, канд. хім. наук,
 Н. Котова, канд. хім. наук, nkotova61@gmail.com
 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 ІЗ СТИБІЄМ: ЕКСПЕРИМЕНТ ТА МОДЕЛЮВАННЯ

Методом високотемпературної калориметрії в ізопериболічному режимі визначено термодинамічні властивості рідких сплавів подвійної системи Fe-Sb. Дослідження парціальних ентальпій змішування виконано при 1723-1820 К у середовищі чистого гелію. Показано, що вивчені розплави цієї системи утворюються із незначним виділенням теплоти і характеризуються дуже малими екзотермічними теплотами змішування ($\Delta_m H_{\min} = -2,3 \pm 0,2$ кДж·моль⁻¹ при мольній частці стибію 0,5), що свідчить про слабку хімічну взаємодію між компонентами у розплавах феруму із стибієм. Розраховано ентальпії змішування для всього концентраційного інтервалу за моделлю "оточеного атому" та теорією ідеального асоційованого розчину (MIAR). Показано, що застосування і моделі "оточеного атома", і моделі ідеального асоційованого розчину для металічних систем аналогічного типу є досить успішним. Цей факт надає можливість широкого використання їх для прогнозування термодинамічних властивостей складних в експериментальному відношенні об'єктів.

Ключові слова: ферум, стибій, високотемпературна калориметрія, ентальпії змішування, модель "оточеного атома", теорія ідеального асоційованого розчину

Вступ. Фізико-хімічні властивості сплавів перехідних і рідкісноземельних металів із стибієм, що демонструють унікальні термоелектричні та магнітні властивості, систематично досліджуються останнім часом. Так, антимоніди перехідних металів є компонентами нового класу напівпровідників, яким притаманні цікаві фізичні властивості: магнітне упорядкування, низька теплопровідність, значний коефіцієнт Зеебека та велетенський магнітний опір [1]. Магнітні властивості рідких сплавів Fe-Sb нещодавно досліджували автори [2]. Увагу дослідників привертала також феромагнітні властивості аморфних сплавів цієї системи [3].

Достовірна інформація щодо термодинамічних властивостей рідких сплавів системи Fe-Sb є необхідною для встановлення фазового складу в залежності від температури для багатокомпонентних систем, що утворюються за участю вказаних елементів.

На діаграмі стану системи Fe-Sb наявні дві інтерметалідних фази: ϵ -FeSb, що плавиться конгруентно і характеризується широкою областю гомогенності, та FeSb₂, що плавиться інконгруентно [4]. Дослідження термодинамічних властивостей сплавів Fe-Sb сконцентровані, в-основному, на визначенні властивостей твердих фаз зазначеного вище складу. Автори досліджень [5-7] використовували різні варіанти калориметричних методик та отримали результати, що непогано узгоджуються між собою. В цілому для твердих фаз можна орієнтуватись на отримані нещодавно дані [7], згідно з якими ентальпії утворення фаз становлять відповідно

$\Delta_f H_{298}^0 (\text{Fe}_{0,55}\text{Sb}_{0,45}) = -5,1 \pm 0,4$ та $\Delta_f H_{298}^0 (\text{Fe}_{0,333}\text{Sb}_{0,667}) = -11,8 \pm 0,9$ кДж·моль⁻¹. В роботі [8] методом Кнудсена та в роботі [9] методом ЕРС досліджували активності компонентів твердих сплавів Fe-Sb, для яких було виявлено невеликі додатні відхилення від закону Рауля при температурах 900–1150 К.

Що стосується рідких сплавів, то для них невеликі, також додатні, відхилення від ідеальності було отримано в обмежених концентраційних інтервалах як для Sb (у роботі [9] при 1823 К у концентраційному інтервалі 0–4 % ат. Sb), так і для Fe (у роботі [7] при температурах 900–1100 К у концентраційному інтервалі 75–99 ат% Sb). Автори [10] наводять також розраховане значення $-4,2$ кДж·моль⁻¹ для ентальпії утворення рідкого сплаву складу (0,75Fe+0,25Sb).

Прийняті на даний момент термодинамічні властивості для рідких сплавів системи Fe-Sb при 1823 К представ-

лено в довіднику [11]. Так, значення екстремальних величин ентальпій, наведених в цій роботі, такі: $\Delta_m H^{\text{extr}} = -6,2$ кДж·моль⁻¹ при $x_{\text{Sb}} = 0,4$; $\Delta H_{\text{Fe}}^{\infty} = -5,3$ кДж·моль⁻¹;

$\Delta H_{\text{Sb}}^{\infty} = -35,8$ кДж·моль⁻¹. Проте, слід зазначити, що ці дані отримано на підставі проведеної авторами [12] термодинамічної оптимізації, що базувалась на застосуванні до опису рідких і твердих розчинів цієї системи моделі регулярного розчину (для рідкої фази було використано активності, визначені в [9] при 1823 К та [10] від 900 до 1141 К).

З аналізу літературних даних можна зробити висновок, що надійні експериментальні термодинамічні дані для всього інтервалу складу розплавів системи Fe-Sb відсутні. В той же час такі дані є необхідними для виконання оптимізаційних термодинамічних розрахунків в багатокомпонентних системах, що містять Fe та Sb. Тому в даній роботі методом ізопериболічної калориметрії проведено визначення ентальпій змішування рідких сплавів подвійної Fe-Sb системи у всьому концентраційному інтервалі.

Об'єкти та методи дослідження. Сплави заліза та стибію, як відомо, дуже важко вивчати внаслідок високої температури плавлення феруму та високого тиску насиченої пари стибію. Експерименти в системі проводились з використанням високотемпературного ізопериболічного калориметру в захисній атмосфері гелію при тиску 10^5 Па та температурах 1723-1820 К. Апаратура і методика проведення експерименту аналогічні застосовуваним у більш ранніх дослідженнях [13].

Чистота використаних металів була 99,95 % для Fe та 99,99% для Sb. Зразки феруму переплавлялись у вакуумі в тиглях з оксиду алюмінію при 1850 К.

Парціальні теплоти змішування компонентів в подвійних розплавах Fe-Sb вимірювались в процесі послідовного введення зразка металу при 298 К 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). 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.

Експериментальний метод заснований на вимірюванні різниці температур ΔT (визначення температури проводилося з застосуванням термопар WRe5/WRe20) між

© Усенко Н., Котова Н., Іванов М., Головата Н., 2015

зразком та еталонним зразком (тиглем, що вміщував Мо або W), нанесеної на графік як функції від часу релаксації температури (t). Подробиці експериментів, методика калібрування та процедури обчислення були такими ж, як описано в роботі [13].

Результуючий тепловий баланс для ендотермічних ефектів описується 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 [14]; $\Delta \bar{H}_i$ – вимірювана парціальна молярна ентальпія змішування i -того компонента. Значення стандартної 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 парціальної α -функції, визначеної як $\alpha_i = \Delta \bar{H}_i(1-x_i)^{-2}$) за методом найменших квадратів з використанням ортогональних поліномів Форсайта [15], які на заключному етапі перетворювались у степеневі. Процедура обчислення, 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 ($\alpha = \Delta_m H \cdot x_i^{-1}(1-x_i)^{-1}$) обробляли сумісно з обох сторін чистих компонентів для отримання за методом найменших квадратів найбільш оптимальної згладжуючої кривої.

Результати та їх обговорення. Експериментальні величини ентальпій змішування рідких сплавів Fe-Sb виміряні у всьому концентраційному інтервалі при 1723-1820 К. При визначенні парціальної ентальпії змішування стибію при температурі дослідів 1820 К спостерігалось помітне випаровування Sb (до 7 % мас.), цей факт враховано при розрахунках концентрації розплаву (стандартний стан Fe – переохолоджений рідкий). Виміри парціальної ентальпії змішування феруму проведено при нижчій температурі (1723 К), тому випаровування Sb було помірним (~ 3 % мас.), що також враховано при визначенні складу розплаву.

Отримане інтерполяційне рівняння для концентраційної залежності інтегральної ентальпії змішування розплавів системи Fe-Sb при 1723-1820 К для всієї області концентрацій має наступний вигляд, кДж·моль⁻¹:

$$\Delta_m H_{Fe-Sb} = x_{Sb}(1-x_{Sb}) \cdot \{-7,21 - 2,90x_{Sb} - 24,43x_{Sb}^2 + 75,19x_{Sb}^3 - 72,12x_{Sb}^4 + 23,32x_{Sb}^5\}. \quad (2)$$

На рис. 1 наведено масиви експериментальних точок та показано отримані криві, що апроксимують концентраційну залежності ентальпій змішування в розплавах системи Fe-Sb.

Самоузгоджені парціальні для обох компонентів та інтегральна ентальпії змішування рідких сплавів системи Fe-Sb представлені в таблиці.

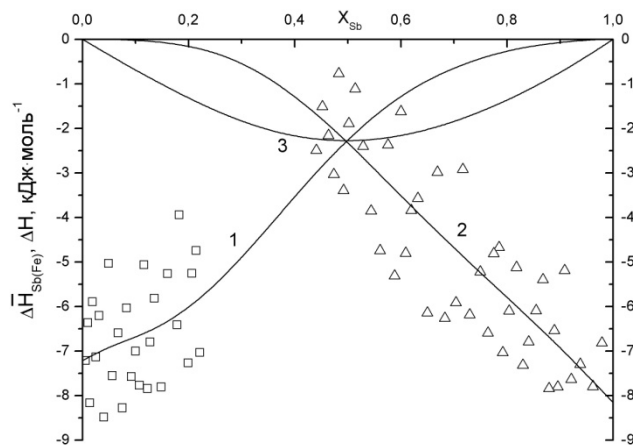


Рис. 1. Ентальпії змішування розплавів системи Fe-Sb при 1723-1820 К: суцільні криві – розраховані самоузгоджені значення (1 – $\Delta \bar{H}_{Sb}$; 2 – $\Delta \bar{H}_{Fe}$; 3 – $\Delta_m H$); квадрати та трикутники – експериментальні дані

Таблиця
Ентальпії змішування рідких сплавів системи Fe-Sb при 1723-1820 К, кДж·моль⁻¹

x_{Sb}	$\Delta \bar{H}_{Sb}$	$\Delta \bar{H}_{Fe}$	$\Delta_m H$	$\Delta_m H_{оточ. атом}$	$\Delta_m H_{МИАР}$
0.0	-7,2±1,0	0	0	0	0
0.1	-6,7±0,5	-0,02±0,06	-0,7±0,1	-0,7	-0,7
0.2	-6,0±0,6	-0,2±0,10	-1,3±0,2	-1,4	-1,3
0.3*	-4,9	-0,5	-1,8	-1,8	-1,8
0.4*	-3,5	-1,3	-2,2	-2,1	-2,2
0.5	-2,3±0,2	-2,3±0,2	-2,3±0,2	-2,2	-2,3
0.6	-1,3±0,1	-3,5±0,3	-2,2±0,2	-2,2	-2,2
0.7	-0,6±0,1	-4,7±0,4	-1,9±0,2	-1,9	-1,9
0.8	-0,3±0,1	-5,8±0,6	-1,4±0,2	-1,5	-1,4
0.9	-0,1±0,03	-6,9±0,7	-0,8±0,1	-0,9	-0,8
1.0	0	-8,2±0,9	0	0	0

*проектрапольовані значення

Як видно з таблиці, інтегральна ентальпія змішування розплавів системи Fe-Sb є досить незначною екзотермічною величиною і досягає мінімуму в -2,3±0,2 кДж·моль⁻¹ при еквіатомному складі.

З приводу результатів для системи Fe-Sb є певний сенс докладно порівняти ентальпії змішування розплавів цієї системи, визначені нами безпосередньо з калориметричного експерименту (класичного прямого методу визначення цих величин) та наведені в довіднику [11]. Останні отримано виходячи з проведеної у [12] термодинамічної оптимізації цієї системи із застосуванням даних для твердих фаз, а потім для рідкого стану було розраховано всі термохімічні функції змішування та активності обох елементів при 1823 К.

На рис. 2 наведено результати порівняння отриманих нами при 1723-1820 К ентальпій змішування та розрахованих в [11] при 1823 К.

Дані рис. 2 показують, що термохімічні властивості, визначені нами та в [11], абсолютно не узгоджуються між собою ні за величинами, ні за розташуванням екстремумів функції. Так, в [11] мінімум ентальпії припадає на $x_{Sb} = 0,4$, за нашими даними – на $x_{Sb} = 0,5$, що більше відповідає наявній діаграмі стану цієї системи, де в межах $x_{Sb} = 0,45-0,5$ існує фаза ϵ -FeSb, що конгруентно плавиться вже при температурі 1292 К. Щоправда, можна відзначити певну відповідність для складу FeSb між значеннями інтегральної ентальпії, наведеної в [11] та визначеної в роботі [7] ентальпії утворення відповідної твердої фази.

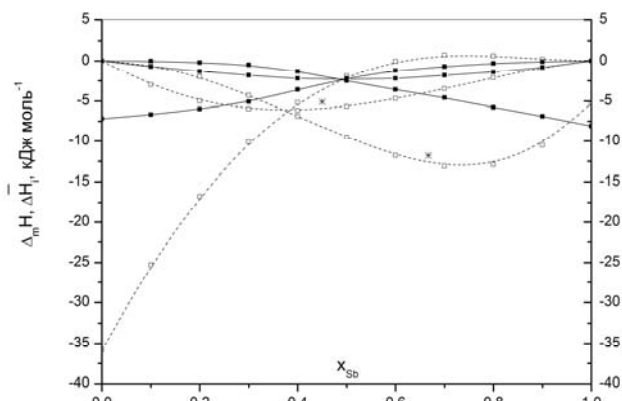


Рис. 2. Порівняння ентальпій змішування розплавів системи Fe-Sb, отриманих в дійсній роботі при 1723–1820 К (суцільні лінії з чорними квадратами) та в [11] при 1823 К (пунктирні лінії з білими квадратами); * – ентальпії утворення фаз ϵ -FeSb та FeSb₂ за [7]

Таким чином, визначення термодинамічних функцій рідких сплавів розрахунковими методами [11, 12], в основі яких покладено дані для твердих фаз та значення активностей компонентів рідких сплавів у обмежених концентраційних інтервалах ([9] та [10]), не є достатньо достовірним і перевагу слід віддати даним, отриманим безпосередньо з експерименту.

Встановлення термодинамічних властивостей елементів, сполук, фаз, розчинів при високих температурах є складним експериментальним завданням, що потребує значних матеріальних, енергетичних і трудових затрат. Крім того, багато сплавів систем, що використовують на практиці, є тугоплавкими. Тому розробка методів моделювання і прогнозування фізико-хімічних властивостей багатокомпонентних сплавів є надзвичайно важливим завданням, оскільки має суттєво зменшити витрати для встановлення цієї важливої інформації. 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 моделі "оточеного атому" 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 [16]. 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.

Також було проведено моделювання термохімічних властивостей розплавів цієї системи з використанням одного з варіантів теорії асоційованих розчинів [17], а саме моделі ідеального асоційованого розчину (МІАР). Ця модель дозволяє застосовувати два дуже важливі наближення: рівність активностей компонентів у розплаві мольним долям відповідних мономерів та неза-

лежність констант рівноваги від аналітичної концентрації компонентів системи.

Так, ми розрахували інтегральні ентальпії змішування розплавів системи Fe-Sb в усій області концентрацій за двома зазначеними методами ($\Delta_m H_{\text{оточ. атом}}$, $\Delta_m H_{\text{МІАР}}$) (для розрахунку за МІАР ми постулювали існування у розплаві асоціату FeSb) та порівняли отримані результати з експериментальними ($\Delta_m H$) (таблиця). Як видно з таблиці, для розплавів системи Fe-Sb ентальпії змішування, експериментальні та визначені за моделями "оточеного атому" та МІАР, практично співпадають, і різниця між розрахованими та експериментальними значеннями не перевищує похибку калориметричного експерименту, що зазвичай приймається рівною 10 %. Тому ці дві моделі є прийнятними для проведення розрахунків в системі Fe-Sb, а також в системах, аналогічних за складом компонентів.

Висновки. Ентальпії змішування рідких сплавів подвійної системи Fe-Sb визначено у всьому концентраційному інтервалі методом ізопериметричної високотемпературної калориметрії при 1723-1820 К. Ентальпія змішування цих розплавів характеризується незначними від'ємними величинами: $\Delta_m H_{\text{min}} = -2,3 \pm 0,2$ кДж·моль⁻¹ при 50 ат. % стибію.

Показано, що застосування і моделі "оточеного атома", і моделі ідеального асоційованого розчину для металічних систем аналогічного типу є досить успішним, що дає можливість досить широкого використання її для прогнозування термохімічних властивостей складних в експериментальному відношенні об'єктів.

Список використаних джерел

1. Sales B.C., Mandrus D., Williams R.K. Science, 1996, 272(5266), 1325–1328.
2. Satoru O., Shuta T., Tatsuya O. J. Phys. Soc. Jpn., 2012, 81(11), 114714–114719.
3. Xiao G., Chie C.L. J. Magn. Magn. Mater., 1986, 54(1), 241–242.
4. Massalski T.B. (Ed.) Binary Alloy Phase Diagrams. 1-st ed., ASM International, Metals Park, OH. 1986, 2224 p.
5. Körber F., Oelsen W. Mitteilungen aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Eisenforschung, 1937, 19, 209–219.
6. Predel B., Vogelbein W. Thermochim. Acta, 1978, 24(1), 155–165.
7. Boa D., Hassam S., Rogez J., Kotchi K.P. J. Alloys Compd., 2004, 365, 228–232.
8. Dynan J., Miller E. J. Chem. Thermodyn., 1975, 7, 12, 1163–1172.
9. Tomilin A. IAEA-Conference Proceedings – Radioisotopes in the Physical Science and Industry, 1, Copenhagen, 1960, 225–233.
10. Вечер А.А., Гейдерих В.А., Герасимов Я.И. Журнал физической химии, 1961, 35(7), 1579–1585.
11. Vechev A.A., Geiderich V.A., Gerasimov Ya.I. Zhurnal Fizicheskoi Khimii, 1961, 35(7), 1579–1585.
12. Franke P., Neuschütz D. Fe-Sb (Iron – Antimony). Binary Systems. Part 5: Binary Systems Supplement 1 Landolt-Börnstein – Group IV Physical Chemistry, 2007, 19B5, 1–3.
13. Pei B., Björkman B., Sundman B., Jansson B. Calphad, 1995, 19(1), 1–15.
14. Usenko N., Kotova N., Ivanov M., Berezutski V. Int. J. Mater. Res., 2013, 104(1), 46–50.
15. Dinsdale A.T. Calphad, 1991, 15, 317–425.
16. Bale C.W., Pelton A.D. Metall. Trans., 1974, 5, 2323–2337.
17. Баталин Г.И., Белобородова Е.А. Журнал физической химии, 1971, 45(8), 1954–1960.
18. Batalin G.I., Beloborodova E.A. Zhurnal Fizicheskoi Khimii, 1971, 45, 8, 1954–1960.
19. Prigogine I., Defay R. Chemical Thermodynamics. Longmans Green and Co. London – New-York – Toronto, 1954, 502 p.

Надійшла до редколегії 28.04.15

Н. Усенко, канд. хим. наук, Н. Котова, канд. хим. наук, nkotova61@gmail.com
КНУ имени Тараса Шевченко, Киев
М. Иванов, канд. хим. наук
Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАНУ, Киев
Н. Головатая, канд. хим. наук,
КНУ имени Тараса Шевченко, Киев

ТЕРМОХИМИЯ СПЛАВООБРАЗОВАНИЯ ЖЕЛЕЗА С СУРЬМОЙ: ЭКСПЕРИМЕНТ И МОДЕЛИРОВАНИЕ

Методом высокотемпературной калориметрии в изопериболическом режиме определены термохимические свойства жидких сплавов двойной системы Fe-Sb. Исследование парциальных энтальпий смешения выполнено при 1723-1820 К. Показано, что изученные расплавы этой системы образуются с незначительным выделением теплоты и характеризуются очень малыми экзотермическими теплотами смешения ($\Delta_m H_{\min} = -2,3 \pm 0,2$ кДж·моль⁻¹ при мольной доле сурьмы 0,5), что свидетельствует о слабом химическом взаимодействии между компонентами в расплавах железа с сурьмой. Рассчитаны энтальпии смешения для всего концентрационного интервала по модели "окруженного атома" и по модели идеального ассоциированного раствора (МИАР). Показано, что применение и модели "окруженного атома", и модели идеального ассоциированного раствора для металлических систем аналогичного типа является достаточно успешным. Это дает возможность широкого использования их для прогнозирования термохимических свойств сложных в экспериментальном отношении объектов.

Ключевые слова: железо, сурьма, высокотемпературная калориметрия, энтальпии смешения, модель "окруженного атома", модель идеального ассоциированного раствора

N. Usenko, PhD, N. Kotova, PhD, nkotova61@gmail.com
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv
M. Ivanov, PhD
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 IRON AND ANTIMONY ALLOYS: EXPERIMENT AND MODELING

The thermochemical properties of binary liquid Fe-Sb alloys were determined by high temperature isoperibolic calorimetry. The determination of the partial enthalpies of mixing was carried out at 1723-1820 K in purified helium medium. It is shown that the process of alloying formation is accompanied by slight heat effects. The minimum value of the integral enthalpy of mixing ($\Delta_m H_{\min}$) in the Fe-Sb system is evaluated to be (-2.3 ± 0.2) kJ·mol⁻¹ at mole fraction of antimony equal to 0.5. The values of partial enthalpies for components at infinite dilution are equal to (-8.2 ± 0.9) kJ·mol⁻¹ for iron and (-7.2 ± 1.0) kJ·mol⁻¹ for antimony. These facts indicate a weak chemical interaction between the components of investigated alloys of iron with antimony due to the great size difference of the components. It is found that estimations of thermodynamic properties of liquid alloys based on the data for solid phases are not sufficiently reliable. Preference should be given to data obtained directly from the experiment. The simulation of mixing enthalpies of Fe-Sb melts is also performed using the model of "surrounded atom" and the associated ideal solution model. The complete applicability of these models to description of concentration dependences of the enthalpies of mixing for this system is shown. This fact allows wide use of these models for predictions of thermochemical properties of multicomponent systems which are difficult for direct experimental investigation.

Keywords: iron; antimony, high temperature calorimetry, enthalpy of mixing, model of "surrounded atom", ideal associated solution model.

УДК 544.4, 544.723+661.183.2

К. Веселовська, асп., ki.veselovska@gmail.com,
В. Веселовський, канд. хим. наук,
В. Діюк, канд. хим. наук,
Б. Місчанчук, інж.,
О. Бєда, канд. хим. наук,
О. Іщенко, д-р. хим. наук
КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

МОДИФІКУВАННЯ АКТИВОВАНОГО ВУГІЛЛЯ ШЛЯХОМ ГАЗОФАЗНОГО ХЛОРУВАННЯ ПАРОЮ CH₂Cl₂

Показано, що хлорування активованого вугілля (АВ) парою CH₂Cl₂ забезпечує прищеплення хлору до 4,5 ммоль/г для марки ГСГД та 8,7 ммоль/г для марки СКН. Виявлено, що інтенсивне зростання маси без виходу на насичення за високих температур пояснюється внеском приєднання вуглецю в матрицю вугілля на фоні прищеплення хлору. Встановлено, що незалежно від марки АВ прищеплений хлор десорбується лише у вигляді молекули HCl. Отримано кінетичні параметри хлорування для АВ марки СКН в температурному інтервалі 500-600°C.

Ключові слова: активоване вугілля, газофазне хлорування, модифікування поверхні, ТГА, ТПД МС.

Ефективне застосування АВ як носіїв для каталізаторів, електродних матеріалів, зокрема, для паливних елементів, сорбентів у процесах поглинання газів, пари та розчинених речовин, а також – колектора мікродомішок металів в аналітичній хімії та у промисловості особливо чистих речовин обумовлює перспективність розвитку хімії таких матеріалів [1-5]. Так, хімічне модифікування поверхні АВ дозволяє створювати матеріали з наперед заданими адсорбційно-каталітичними властивостями [3-7]. Причому значна увага приділяється дослідженню саме впливу гетероатомів на властивості модифікованого АВ [6-10], оскільки останні можуть суттєво змінювати не тільки структуру, але й хімічні властивості поверхні вугілля.

Метою представленої роботи було газофазне модифікування поверхневого шару АВ дихлорметаном та дослідження фізико-хімічних властивостей одержаних

зразків вугілля. У роботі було використано АВ марок ГСГД (гемосорбент гранульований делігандизуючий) та СКН (сферичне нітроген-вмісне вугілля) з питомою поверхнею 2 000 м²/г і 1 100 м²/г, та загальним об'ємом пор 1,8 см³/г і 0,41 см³/г, відповідно. Хлорування зразків АВ (наважка 50 мг), попередньо висушених при 120°C протягом 2 год, було проведено парою CH₂Cl₂ в потоці аргону (40 см³/хв) за неізотермічних та ізотермічних умов з використанням гравіметричного контролю за проходженням реакції. Слід відмітити, що безпосередньо перед хлоруванням за ізотермічних умов досліджувані зразки нагрівались в потоці аргону від кімнатної до заданої температури з подальшим їх витриманням до досягнення постійної маси. Унаслідок проведення такої процедури з поверхні зразків відбувалася десорбція сорбованої води та деструкція частини поверхневих функціональних кисневмісних груп.

Для встановлення температурних інтервалів приєднання хлору до поверхні АВ було проведено хлорування паром CH_2Cl_2 вугілля марок СКН та ГСГД в температурному інтервалі від 25°C до 800°C за різних швидкостей нагріву, а саме: 3, 5 та $10^\circ\text{C}/\text{хв}$ (рис. 1). Незалежно від швидкості нагріву, криві хлорування за неізотермічних умов мають два максимуми приросту маси в інтервалі $50\text{--}200^\circ\text{C}$ та $600\text{--}800^\circ\text{C}$. Перший максимум, відноситься до процесів, пов'язаних з фізичною адсорбцією-десорбцією хлоруючого агента на поверхні зразків, тоді як другий пологий максимум – до процесів хемосорбції і десорбції хемосорбованого хлору [10]. Слід відмітити,

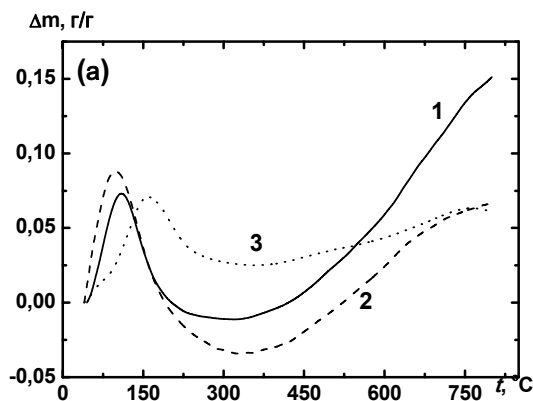


Рис. 1. Кінетичні криві хлорування за неізотермічних умов для СКН (а) та ГСГД (б)
Швидкість нагріву: 1 – 3, 2 – 5, 3 – $10^\circ\text{C}/\text{хв}$

Враховуючи вищенаведені дані, дослідження кінетики хлорування в ізотермічних умовах було проведено при 500 , 600 і 700°C . На рис. 2 наведено кінетичні криві хлорування паром CH_2Cl_2 зразків АВ за ізотермічних умов. Так, зі збільшенням температури хлорування маса зразків зростає, причому приріст маси у зразках ГСГД є значно більшим ніж у зразках СКН. Інтенсивне зростання маси без виходу на насичення у випадку зразків ГСГД можна пояснити внеском на фоні прищеплення хлору також і приєднання вуглецю в матрицю вугілля. Вуглець утворюється в результаті термічного розкладання дихлорметану вже за температур вище 500°C : $\text{CH}_2\text{Cl}_2 = \text{C} + 2\text{HCl}$. Подібний характер кривої (без виходу на насичення) спостерігається і у випадку зразка СКН, однак лише за температур вище 700°C (рис. 2, а). Інтенсивне приєднання вуглецю може бути пояснено більшою практично в 2 рази питомою поверхнею АВ марки ГСГД в порівнянні з СКН, що і обумовлює проходження реакції за температур нижчих ніж у випадку останнього.

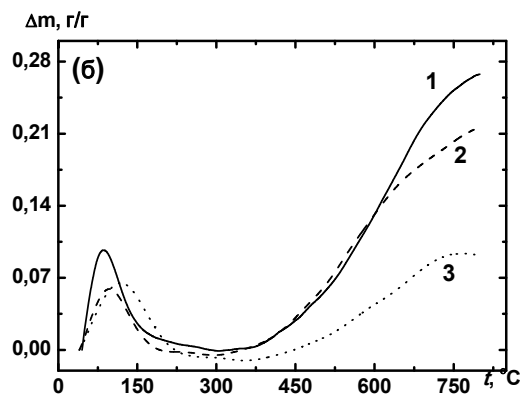
Згідно даних хімічного аналізу хлорованих зразків АВ (табл. 1), кількість приєднаного хлору збільшується із зростанням температури. Слід відмітити, що кількість приєднаного хлору у випадку СКН є більшою, порівняно з ГСГД, що може бути пов'язано з більшою реакційною здатністю матриці вугілля СКН, яке активувалося протягом меншого часу у порівнянні з ГСГД.

Таблиця 1

Концентрація хлору в модифікованих зразках СКН та ГСГД		
Марка АВ	$t, ^\circ\text{C}$	$c_{\text{Cl}}, \text{ммоль/г}$
СКН	500	4,2
	600	7,8
	700	8,7
ГСГД	500	2,8
	600	3,7
	700	4,5

Стан поверхні хлорованих зразків АВ було вивчено за допомогою термодесорбційних (ТД) досліджень з

що процеси хлорування за високих температур (більше 300°C) є радикальними. Високі температури другого максимуму свідчать про необхідність значної активації хлоруючого агента та про утворення доволі стійких поверхневих форм хлору. У низькотемпературній області (до 300°C) приріст маси для вугілля СКН та ГСГД є близьким, в той же час у високотемпературній області зростання маси зразка ГСГД порівняно з СКН є більшим практично в 2 рази. Максимальний приріст маси при хлоруванні паром CH_2Cl_2 спостерігається при $700\text{--}800^\circ\text{C}$. При більш високих температурах починають переважати процеси десорбції.



мас-спектрометричним аналізом частинок, що десорбуються. З даних, наведених на рис. 3, спостерігається інтенсивний пік десорбції води (маса 18) до 300°C та десорбція приєднаного хлору у вигляді молекули HCl (маси 36 та 38) для двох марок АВ. Характерною особливістю зразків вугілля СКН є десорбційні піки молекули HCl в температурному інтервалі від 100°C до 300°C , на відміну від зразків вугілля ГСГД, в яких десорбція хемосорбованого хлору починається лише при температурах вище 300°C . Утворення більш стійких зв'язків C-Cl у випадку ГСГД також підтверджує меншу реакційну здатність цієї матриці порівняно з СКН.

Кінетика хлорування зразків СКН за температур 500 і 600°C описується кривими з насиченням (рис. 2, а). Встановлення постійної маси досліджуваних зразків практично через чотири з половиною години від початку хлорування може бути пояснено як повільною взаємодією частини активних центрів поверхні з хлором, так і дифузійними ускладненнями транспорту останнього у мікропорах АВ. Кінетичні криві 1 та 2 (рис. 2, а) описуються рівняннями другого порядку:

$$r = \frac{dm_{\text{Cl}}}{d\tau} = k c_{\text{Cl}} (m_{\text{max}} - m_{\text{Cl}}), \quad (1)$$

де k – константа швидкості хлорування, c_{Cl} – концентрація хлоруючого агента в потоці, $(m_{\text{max}} - m_{\text{Cl}})$ – різниця між максимальною та поточною масами приєднаного хлору. Оскільки концентрація хлоруючого агента знаходиться в надлишку, рівняння (1) перетворюється на рівняння першого порядку:

$$r = \frac{dm_{\text{Cl}}}{d\tau} = k_{\text{ef}} (m_{\text{max}} - m_{\text{Cl}}), \quad (2)$$

де $k_{\text{ef}} = k c_{\text{Cl}}$. Рівняння (2) в інтегральній формі має наступний вигляд:

$$\ln(m_{\text{max}} - m_{\text{Cl}}) = \ln m_{\text{max}} - k_{\text{ef}} \tau \quad (3)$$

і лінеаризується в напівлогарифмічних координатах. Типова кінетична крива хлорування зразків СКН в напівлогарифмічних координатах наведена на рис. 4. Кінетичні параметри хлорування було визначено з напівлогарифмічних залежностей та представлено в табл. 2.

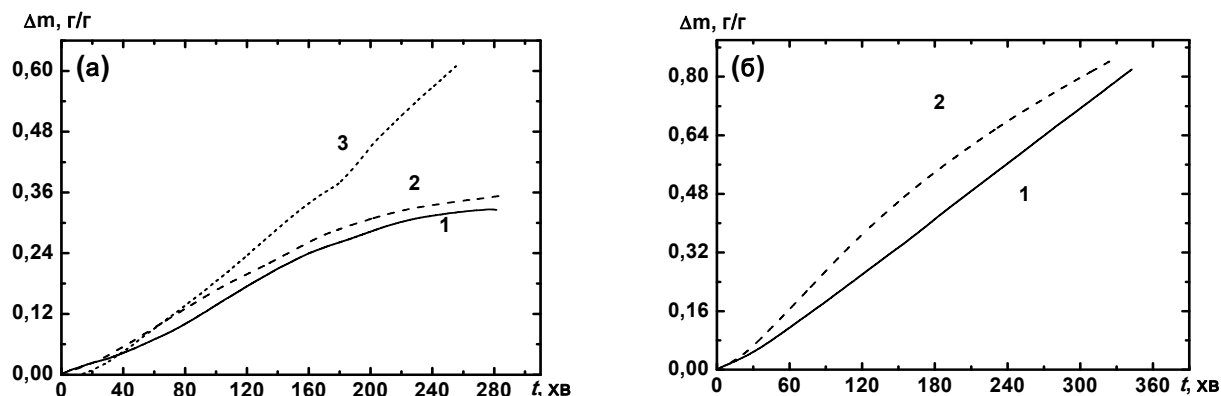


Рис. 2. Кінетичні криві хлорування СКН (а) та ГСГД (б) за різних температур: 1 – 500; 2 – 600; 3 – 700 °С

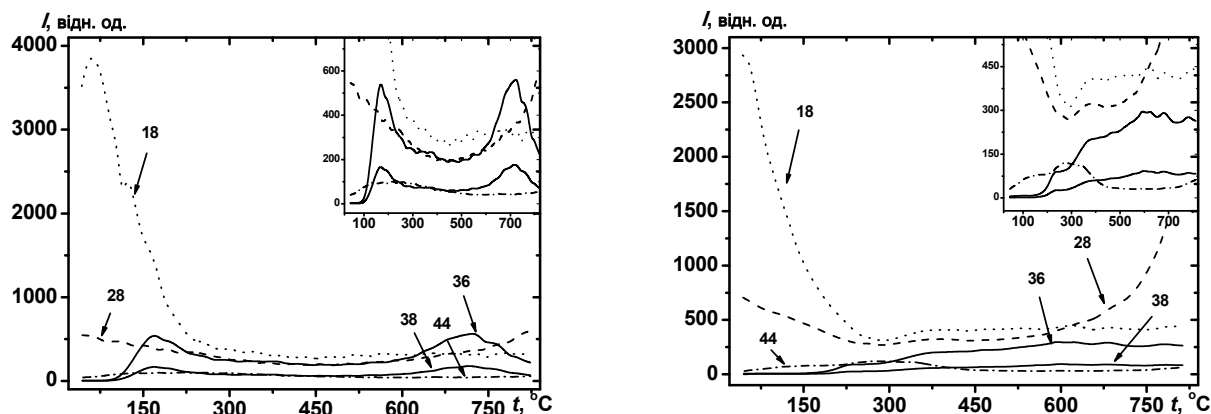


Рис. 3. Типові ТД профілі відповідних мас для хлорованих зразків СКН (а) та ГСГД (б) при 500 °С

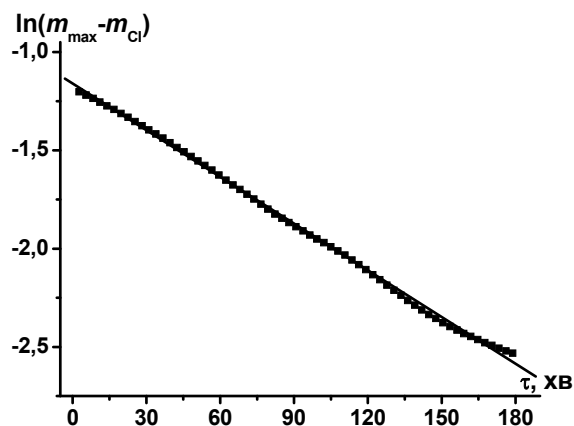


Рис. 4. Типова кінетична крива хлорування АВ в напівлогарифмічних координатах

Слід відмітити, що кінетичні характеристики було оцінено лише для кривих приєднання хлору, а саме для зразків СКН, хлорованих при 500 і 600 °С (рис. 2, а). З даних, наведених у таблиці кінетичних характеристик хлорування АВ, видно, що ефективні константи хлорування парою CH_2Cl_2 дещо зростають з температурою.

Таблиця 2

Кінетичні характеристики хлорування АВ

Марка АВ	$t, ^\circ\text{C}$	$m_{\text{Cl}}, \text{г/г}$	$K_{\text{еф}} \cdot 10^2, \text{хв}^{-1}$
СКН	500	0,40	5,4
	600	0,43	6,2
	700	-	-

Таким чином, газозфазне хлорування АВ дихлорметаном є ефективним методом модифікування та спричинює прищеплення хлору до 4,5 ммоль/г, у випадку ГСГД, та 8,7 ммоль/г, у випадку СКН. Більша концент-

рація приєднаного хлору у випадку СКН, порівняно з ГСГД, пояснюється більшою реакційною здатністю його матриці. Отримані результати хлорування поверхні АВ парою CH_2Cl_2 демонструють перспективність використання цього методу модифікування АВ для отримання носіїв та сорбентів з високою концентрацією прищеплених груп. Особливістю хлорування АВ CH_2Cl_2 при високих температурах є інтенсивне зростання маси без виходу на насичення, що пояснюється внеском приєднання вуглецю в матрицю вугілля на фоні прищеплення хлору. Виявлено, що більша практично в 2 рази питома поверхня АВ марки ГСГД обумовлює інтенсивне проходження реакції приєднання вуглецю вже за температури 500 °С на відміну від АВ марки СКН. ТПД МС дослідження показали, що незалежно від марки АВ прищеплений хлор є доволі реакційноздатним і десорбується лише у вигляді молекули HCl за помірних температур.

Список використаних джерел

1. Yantasee W., Lin Yu., Fryxell G. E., Alford K. L., Busche B. J., Johnson Ch.D. Ind. Eng. Chem. Res., 2004, 43, 2759–2764.
2. Sevilla M., Fuertes A. B., Mokaya R. Energy Environ. Sci., 2011, 4, 1400–1410.
3. Yang Y., Ken Ch., Burke N. Catal. Today, 2011, 178, 197–205.
4. Діюк В.Є., Гріщенко Л.М., Задерко О.М., Безугла Т.М., Яцимирський В.К. Укр. хім. журнал, 2011, 1/2, 34–39.
5. Wang J., Senkovska I., Kaskel S., Liu Q. Carbon, 2014, 75, 372–380.
6. Tellez-Juárez M. C., Fierro V., Zhao W., Fernández-Huerta N., Izquierdo M. T., Reguera E., Celzard A. Int. J. Hydrogen Energy, 2014, 39, 4996–5002.
7. Vukićević R., Hierzenberger P., Hild S., Beuermann S. J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem., 2010, 48, 4847–4854.
8. Клипа К., Задерко О., Діюк В., Іщенко О. Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка. Хімія, 2013, 1(49), 45–48.
9. Barpanda P., Fanchini G., Amatuoci G.G. Carbon, 2011, 49, 2538–2548.
10. Veselovska K. I., Veselovskiy V. L., Diyuk V. E., Gaidai S. V., Ishchenko O. V. J. Superhard Mater., 2015, 37(3), 189–193.

Надійшла до редколегії 25.05.15

K. Veselovskaya, asp., ki.veselovska@gmail.com

В. Веселовский, канд. хим. наук,

В. Диук, канд. хим. наук

Б. Мисчанчук, инж.

А. Беда, канд. хим. наук

Е. Ищенко, д-р. хим. наук

КНУ имени Тараса Шевченко, Киев

МОДИФИЦИРОВАНИЕ АКТИВИРОВАННОГО УГЛЯ ПУТЕМ ГАЗОФАЗНОГО ХЛОРИРОВАНИЯ ПАРАМИ CH_2Cl_2

Показано, что хлорирование активированного угля (АУ) парами CH_2Cl_2 обеспечивает привитие хлора до 4,5 ммоль/г для марки ГСГД и 8,7 ммоль/г для марки СКН. Выявлено, что интенсивный рост массы без выхода на насыщение при высоких температурах объясняется вкладом присоединения углерода в матрицу угля на фоне прививки хлора. Установлено, что независимо от марки АУ привит хлор десорбируется только в виде молекулы HCl . Получены кинетические параметры хлорирования для АУ марки СКН в температурном интервале 500–600°С.

Ключевые слова: активированный уголь, газофазное хлорирование, модифицирование поверхности, ТГА, ТПД МС.

K. Veselovska, PhD student, ki.veselovska@gmail.com,

V. Veselovskiy, PhD,

V. Diyuk, PhD,

B. Mischanchuk, engineer,

A. Byeda, PhD,

E. Ishchenko, Dr. Sci.

Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

MODIFICATION OF ACTIVATED CARBON BY THE GAS-PHASE CHLORINATION WITH CH_2Cl_2 VAPOR

It was shown that the gas-phase chlorination of Activated Carbon (AC) with dichloromethane is an effective method of modifying and provides grafting of chlorine up to 4.5 mmol/g for HSHD and 8.7 mmol/g for SCN. According to the chemical analysis of the chlorinated AC samples, the concentration of the grafted chlorine increases with the temperature increase. The higher concentration of the grafted chlorine in the case of the SCN in comparison with the HSHD, is explained by its greater matrix reactivity. The results obtained of the surface chlorination demonstrate perspective of using this method for modifying AC in order to obtain carriers and sorbents with a high concentration of grafted groups. The gas-phase chlorination of the AC samples (a batch of 50 mg), previously dried at 120 °C for 2 hours, was conducted with CH_2Cl_2 vapor in a stream of argon (40 cm^3/min) under non-isothermal and isothermal conditions using gravimetric control of the reaction. A characteristic feature of the SCN chlorination was an intensive growth of the mass without achieving saturation at high temperatures, which is explained by contribution of attaching carbon to the coal matrix on the background of the grafting chlorine. A similar character of the chlorination curve (without achieving saturation) was observed in the case of the SCN sample, but only at temperatures above 700 °C. The Surface condition of the chlorinated AC samples was studied using temperature programmed desorption mass spectrometry (TPD MS) analysis of particles that were desorbed. The TPD MS studies showed that regardless of the AC brand the grafted chlorine is quite reactive and is desorbed only as HCl molecules at moderate temperatures. Also the kinetic parameters for the SCN chlorination in the temperature range 500–600°C were calculated.

Key words: activated carbon gas-phase chlorination, surface modification, TGA, TPD MS.

УДК 544.47:544.344 + 546.73 + 546.74 + 546.264-31

М. Жлуденко, асп.,

Т. Захарова, канд. хим. наук,

С. Гайдай, канд. хим. наук, gaidaisv@mail.ru,

А. Яцимирський, канд. хим. наук

КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

АКТИВНІСТЬ Co-Ni НАНЕСЕНИХ НА ТЕРМОРОЗШИРЕНИЙ ГРАФІТ ТА SiC КАТАЛІЗАТОРІВ В РЕАКЦІЇ $\text{CO}_2 + \text{H}_2$

Досліджено каталітичну активність Co-Ni каталізаторів, нанесених на ТРГ та SiC в реакції $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ та отримано каталізатори, що стабільно працюють з високою селективністю в інтервалі температур 300–500 °С. Для зразків на основі SiC отримано більш низькотемпературні каталізатори в порівнянні з носієм ТРГ, що може бути пов'язано із графітизацією каталізаторів.

Ключові слова: реакція $\text{CO}_2 + \text{H}_2$, Co-Ni каталізатори, терморозширений графіт, карбід кремнію.

Вступ. На сьогоднішній день однією з найбільш гострих екологічних проблем людства є проблема парникового ефекту [1]. Завдяки зростаючим викидам вуглекислого газу життя людей та стан довкілля зазнають впливу глобального потепління і, як наслідок, змін клімату. Для зменшення концентрації CO_2 у атмосфері застосовуються такі методи, як утилізація [2, 3] і хімічна рециркуляція CO_2 [4]. Однак використання CO_2 як сировини в хімічних перетвореннях (реакція Сабатьє та ін.) для синтезу екологічно безпечного палива або цінних продуктів є найбільш практичним методом. Раніше при розробці каталізаторів для реакції метанування CO_2 основну увагу приділяли нанесеним Ru, Rh, Pd, Pt, Re каталізаторам, оскільки вони проявляють високу каталітичну активність, зокрема при низьких температурах [5]. Але дані метали мають високу вартість, низьку селек-

тивності в хімічних перетвореннях (реакція Сабатьє та ін.) для синтезу екологічно безпечного палива або цінних продуктів є найбільш практичним методом. Раніше при розробці каталізаторів для реакції метанування CO_2 основну увагу приділяли нанесеним Ru, Rh, Pd, Pt, Re каталізаторам, оскільки вони проявляють високу каталітичну активність, зокрема при низьких температурах [5]. Але дані метали мають високу вартість, низьку селек-

тивність за метаном при високій концентрації CO_2 та схильність до обуглювання. Ці властивості обмежують застосування благородних металів в реакції метанування CO_2 . В той же час каталізatori на основі перехідних металів, зокрема Ni, широко досліджуються, оскільки мають високу каталітичну активність і низьку вартість [6]. Також продовжуються пошуки найоптимальнішого носія; найпоширенішими є SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , ZnO , Ga_2O_3 , La_2O_3 та їх комбінація [7], але не вирішеною проблемою залишається механізм реакції метанування CO_2 . Існує безліч думок, однак в кожному окремому випадку необхідно встановлювати механізм каталітичної реакції для різних систем каталізатор-носії.

Метою роботи є дослідження каталітичної активності Co-Ni нанесених на ТРГ (терморозширений графіт) та SiC каталізаторів, а також порівняння каталітичних властивостей зразків в залежності від використаного носія.

Експериментальна частина. Вивчено три серії каталізаторів: 1 – в якості носія використано SiC, 2 та 3 – ТРГ з різною кількістю активної фази. Зразки на основі карбіду кремнію містили 20 мас. % металів, а на основі ТРГ – 20 та 60 мас. %. Активною фазою каталізаторів виступала суміш металів Co та Ni у певному співвідношенні. Зразки синтезувались методом просочування розчинами нітратів металів з подальшим упарюванням

та досушуванням протягом 12 годин при температурі 120°C . Відновлення отриманих оксидів металів на поверхні носіїв до металічного стану проводили газовою сумішшю (50 %об. H_2 , 50 %об. He) за атмосферного тиску протягом 1 години при температурі 500°C . Вимірювання каталітичної активності проводили при атмосферному тиску з хроматографічним аналізом реакційної суміші наступного складу (об. %): 2,0 CO_2 , 43 He та 55 H_2 , за допомогою хроматографа SHIMADZU GC – 2014. Загальний потік газу становив 100 мл/хв., наважка зразка: 1 г у випадку каталізаторів на основі SiC та 0,02 г у випадку зразків на основі ТРГ.

Стан поверхні оксидних каталізаторів вивчали методом програмованої термодесорбції з використанням мас-спектрометра MX 7304A, як детектора частинок, що десорбуються. Значення питомої поверхні визначали за низькотемпературною адсорбцією аргону. Фазовий склад каталізаторів визначали за даними рентгенофазового аналізу. Морфологія та хімічний склад отриманих каталізаторів вивчались методом рентгеноспектрального мікроаналізу SEM PEMMA-102-2, кількісні розрахунки хімічного складу виконувались за стандартною методикою ZAF корекції.

Результати та їх обговорення. Склад синтезованих каталізаторів, а також результати каталітичного експерименту наведені у таблиці.

Таблиця

Склад каталізаторів, температура 100% перетворення ($T^{100}, ^\circ\text{C}$) та селективність ($S_{\text{CH}_4}, \%$)											
20% мас. Me/ SiC				20% мас. Me/ ТРГ				60% мас. Me/ ТРГ			
Co, %	Ni, %	$T^{100}, ^\circ\text{C}$	$S_{\text{CH}_4}, \%$	Co, %	Ni, %	$T^{100}, ^\circ\text{C}$	$S_{\text{CH}_4}, \%$	Co, %	Ni, %	$T^{100}, ^\circ\text{C}$	$S_{\text{CH}_4}, \%$
0	100	510	55	20	80	400	70	0	100	475	70
20	80	425	100	40	60	400	20	60	40	475	90
40	60	400	99	60	40	400	50	80	20	475	60
60	40	375	99	80	20	450	70	100	0	475	70
75	25	300	95								
80	20	300	100								
100	0	370	98								

Як видно з представлених в таблиці даних, співвідношення металів Co/Ni (на основі SiC) в діапазоні значень 60-80/40-20 є найкращим для реакції метанування, а саме, було отримано максимальну кількість метану зі збереженням селективності за метаном 99% в широкому інтервалі температур. Найбільшою активністю та досягненням повного ступеня перетворення CO_2 при низьких температурах характеризується зразок 80/20-Co/Ni_SiC, в якого перетворення CO_2 в метан відбувається вже при температурі близько 240°C і при 300°C виходить на насичення з конверсією більше 99% (рис. 1). Селективність за метаном при цьому поступово наростає і досягає 99% при 300°C (рис. 1). Отже, таке співвідношення металів є оптимальним для даної системи за рахунок створення необхідної кількості активних центрів на поверхні підкладки та розподілення металів за розміром. Відомо, що один компонент активної фази може запобігати агрегації частинок іншого компоненту, а більше число частинок меншого розміру створює більшу кількість активних центрів на поверхні для адсорбції та гідрогенування CO_2 .

На рис. 2 представлений ТД-спектр найактивнішого каталізатора на основі SiC – 80/20-Co/Ni SiC. При 300°C починається десорбція CO (m/z 28), CH_4 (m/z 16) та CH_3 (m/z 15) з поверхні каталізатора. Ця температура відповідає температурному інтервалу інтенсивного перебігу каталітичної реакції. Видно, що на ТД-спектрі активного зразка не було зафіксовано інтермедиату HCO (m/z 29), а спостерігається лише десорбція продукту реакції CH_4 та його уламку CH_3 .

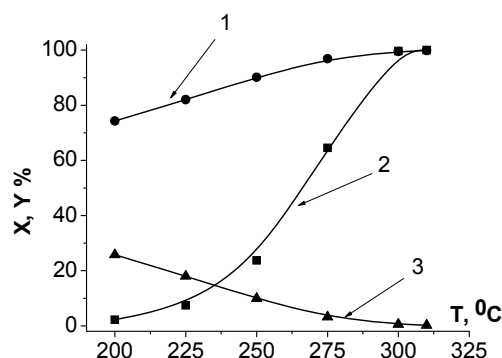


Рис. 1. Залежність конверсії CO_2 (2), виходу CH_4 (1) та CO (3) від температури для зразка 80/20-Co/Ni_SiC

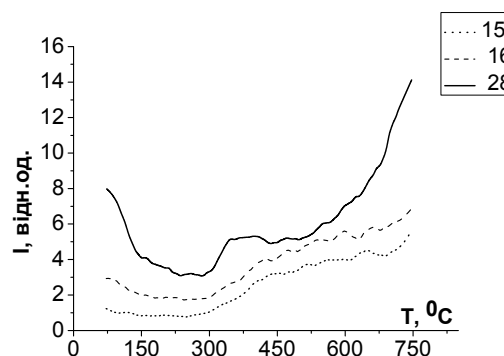


Рис. 2. ТД-спектр CH_3 , CH_4 , CO з поверхні зразка 80/20-Co/Ni_SiC після каталітичної реакції

Серія зразків на основі ТРГ з вмістом металів 20% виявилась найбільш активною і характеризується схожим ходом кривих, однак без тенденції до насичення при високих температурах та нижчими значеннями селективності. Зразок 20/80-Co/Ni_ТРГ має найвищий вихід метану при температурі 400 °C з селективністю близько 70% в межах серії каталізаторів на основі ТРГ з вмістом металів 20% (табл.).

Серія каталізаторів на основі ТРГ з вмістом металів 60% має більш високі робочі температури: 100% конверсія CO₂ досягається лише при 475°C, однак з різним виходом метану. Серед серії каталізаторів на основі

ТРГ з вмістом активної фази 60% зразок 60/40-Co/Ni_ТРГ (60%) показав найкращі результати і за конверсією CO₂, і за виходом метану (табл.).

Зразок 60/40-Co/Ni_ТРГ (20%) досліджувався методом СЕМ. На рис. 3 представлені мікрофотографії даного каталізатора до реакції. На фотографіях чітко просліджується ниткоподібна будова носія та часточки нанесених металів. Поверхня ТРГ є дефектною з великою кількістю пор, що виступають у ролі адсорбційних центрів для активної фази. Розподіл часточок за розміром неоднорідний: від 5 до 40 мкм. Форма нанесених часточок переважно сферична.

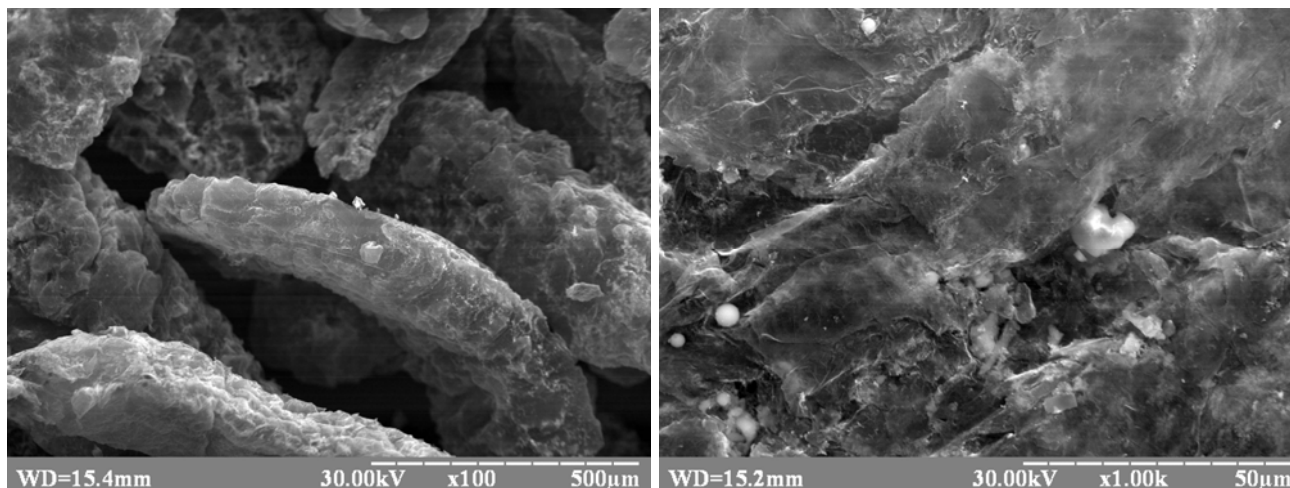


Рис. 3. Мікрофотографії зразка 60/40-Co/Ni_ТРГ (20%)

Для встановлення розподілу активної фази по поверхні носія для зразка 60/40-Co/Ni_ТРГ (20%) були одержані ЕДС профілі інтенсивності, які показали, що співвідношення металів відповідає тій кількості металів, що була нанесена при синтезі каталізаторів.

Каталізатори на основі ТРГ показали нижчу каталітичну активність, ніж на основі карбиду кремнію. Однак це пов'язано з масою заправки каталізатора в реактор: оскільки зразки на основі ТРГ є досить пористими та об'ємними, їх наважка становила 0,02 г, на відміну від наважки зразків на основі SiC масою 1г. Тому, при перерахунку на 1г металу та порівнянні активностей каталізаторів за однакової температури видно, що найбільш активними з кожної серії каталізаторів є зразки 60/40-Co/Ni_80%_ТРГ, 100/0-Co/Ni_40%_ТРГ та 80/20-Co/Ni_SiC. Однак каталізатори на основі ТРГ з вмістом активної фази 20% показали найвище значення каталітичної активності. Такі результати можна пояснити наступним чином. Аналіз результатів вивчення поверхні носіїв за низькотемпературною адсорбцією аргону показав, що питома поверхня SiC є досить малою ($S_{\text{пит}} = 0,56 \text{ м}^2/\text{г}$). Тому можна зробити висновок, що металічна активна фаза не є нанесеною на карбід кремнію, а каталізатори є масивними зразками, в яких SiC виступає у якості промотора, що запобігає спіканню. Питома поверхня ТРГ є значно більшою за питому поверхню карбиду кремнію і становить $150 \text{ м}^2/\text{г}$. Отже, можна припустити, що більша активність каталізаторів на основі ТРГ пов'язана саме з більшою пористістю носія та спорідненістю метал-носії, а тому активна фаза металів більш рівномірно розподілена по поверхні та створює більше активних центрів для адсорбції газу. Серія зразків на основі ТРГ з вмістом металічної фази 60% є менш активною за каталізатори на основі ТРГ з меншим вмістом активної фази, оскільки надлишок металу блокує активні

центри поверхні. Кількість активної фази виявилась занадто великою для рівномірного розподілення металів по поверхні носія, що призвело до зменшення каталітичної активності даних зразків.

Рентгенограма зразка 0/100-Co/Ni_ТРГ (60%) підтверджує наявність кубічного Ni та фази графіту для дослідженого каталізатора.

Висновки. Досліджено каталітичну активність Co-Ni каталізаторів, нанесених на SiC та ТРГ та показано, що активність зразка 80/20-Co/Ni_SiC має найвищі значення. Каталізатори на основі SiC показали кращу каталітичну активність при низьких температурах, ніж зразки на основі ТРГ, що пов'язано з суттєво різною питомою поверхнею та різною абсолютною кількістю каталітично активної маси. Однак каталітична активність на одиницю активної маси є вищою для зразків із ТРГ. Підвищення кількості активної маси для зразків на основі ТРГ не призвело до зростання каталітичної активності. Тоді дослідження зразків не підтверджують утворення формільних інтермедіатів в реакції метанування, тому необхідні подальші дослідження для дискримінації можливих механізмів реакції.

Список використаних джерел

1. Davis S J, Caldeira K, Matthews H D. Science, 2010, 329(5997), 1330–1333.
2. Rochelle G T. Science, 2009, 325(5948), 1652–1654.
3. Wu D., Xu Q., Liu D.H., Zhong C.L. J. Phys. Chem. C, 2010, 114, 16611–16617.
4. Wang N., Chu W., Huang L.Q., Zhang T. J. Nat. Gas Chem., 2010, 19(2), 117–122.
5. Beuls A., Swalus C., Jacquemin M., Heyen G., Karelavic A., Ruiz P. Appl. Catal. B, 2012, 113–114, 2–10.
6. Tada S, Shimizu T, Kameyama H, Haneda T, Kikuchi R. Int. J. Hydrogen Energy, 2012, 37, 5527–5531.
7. Wei Wang, Shengping Wang, Xinbin Ma, Jinlong Gong. Chem. Soc. Rev., 2011, 40, 3703–3727.

Надійшла до редколегії 22.06.15

М. Жлуденко, асп.,
Т. Захарова, канд. хим. наук,
С. Гайдай, канд. хим. наук, gaidaisv@mail.ru,
А. Яцимирский, канд. хим. наук
КНУ имени Тараса Шевченко, Киев

АКТИВНОСТЬ Co-Ni НАНЕСЕННЫХ НА ТЕРМОРАСШИРЕННЫЙ ГРАФИТ И SiC КАТАЛИЗАТОРОВ В РЕАКЦИИ CO₂+H₂

Исследована каталитическая активность Co-Ni катализаторов, нанесенных на терморасширенный графит и SiC в реакции CO₂+H₂. Получены катализаторы, стабильно работающие с высокой селективностью в интервале температур 300-500 °С. Для образцов на основе SiC получены более низкотемпературные катализаторы в сравнении с носителем TPG, что может быть связано с графитизацией катализаторов.

Ключевые слова: реакция CO₂+H₂, Co-Ni катализаторы, терморасширенный графит, карбид кремния.

M. Zhudenko, Ph.D. student,
T. Zakharova, Ph.D.,
S. Gayday, Ph.D., gaidaisv@mail.ru,
A. Yatsimirsky, Ph. D.
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

ACTIVITY OF Co-Ni CATALYSTS SUPPORTED BY SiC AND THERMOEXPLOATED GRAPHITE IN CO₂+H₂ REACTION

The catalytic activity of Co-Ni/SiC and Co-Ni/thermoexfoliated graphite (TEG) catalysts in the CO₂+H₂ reaction was investigated. Stable high-selective at 300-500 °C catalysts are obtained. It is shown that catalysts on the SiC support are more active at lower temperatures than that on the TEG support due to possible graphitization of the catalytically active mass.

Three series of catalysts with different Co-Ni ratio were obtained: 1) 20 % of metals on SiC (0.6 m²/g), 2) 20 % of metals on TEG (150 m²/g) and 3) 60 % metals on TEG. For all series total conversion of CO₂ was registered. Selectivity towards H₂ was 99 % for the SiC series. Maximum activity was seen for the samples with Co-Ni ratio of 60-40 to 80-20. Series with 60 % of metals on TEG exhibits lower activity than that with 20 %, that can be explained by lower dispersity of metals on the surface and graphitization of metals. The highest activity was exhibited by SiC series despite of low specific surface. This can be explained by higher absolute mass of metals loaded on SiC in comparison to TEG due to high density of the SiC support. TPD MS investigations of the surface layer showed that no intermediates are desorbed, only CH₄ and CO were registered by mass spectrometer. Hence the additional kinetic experiments must be conducted on order to discriminate possible mechanisms of the reaction.

Keywords: CO₂+H₂ reaction, Co-Ni catalysts, thermoexfoliated graphite, SiC.

УДК 661.183.2+621.794+544.47

Л. Грищенко, канд. хім. наук
liudmyla.grishchenko@yandex.ua
КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

КАТАЛИТИЧНА АКТИВНІСТЬ МОДИФІКОВАНОГО АКТИВОВАНОГО ВУГІЛЛЯ В РЕАКЦІЇ ДЕГІДРАТАЦІЇ НИЖЧИХ НАСИЧЕНИХ СПИРТІВ

Проведено модифікування активованого вугілля кислотними групами та отримано гетерогенні каталізатори кислот-но-основних реакцій. Досліджено каталітичну активність синтезованих матеріалів в реакції дегідратації етилового та метилового спиртів. Вивчено вплив попередньої окиснювальної обробки на активність отриманих зразків.

Ключові слова: активоване вугілля, модифікування поверхні, сульфонування, дегідратація спиртів.

Вступ. Кислотно-основні каталізатори широко використовуються в різноманітних промислово важливих процесах, таких як ізомеризація, гідратація та дегідратація, полімеризація, синтез етерів та естерів тощо [1, 2]. Щорічно більше 15 млн тон сірчаної кислоти використовується як регенерований кислотний каталізатор, що потребує застосування спеціального обладнання, викликає необхідність нейтралізації, відмивки продуктів реакції та утилізації стічних вод [3]. Тому перспективним є створення нових активних низькотемпературних гетерогенно-каталітичних систем, що містять термічно та гідролітично стійкі центри високої кислотності [4, 5]. Вуглецеві матеріали (ВМ) як адсорбенти та носії каталізаторів мають унікальні властивості, які визначаються як текстурними характеристиками, так і хімічною природою поверхні. Однак, використання ВМ часто обмежується їхнім застосуванням у різних процесах лише як хімічно інертної матриці для механічного нанесення металів, сульфідів, оксидів тощо [6]. Отже, важливим завданням є розробка систематичного підходу щодо хімічного модифікування поверхні вуглецевих матеріалів із забезпеченням оптимальних властивостей (питома поверхня, розмір пор, концентрація прищеплених центрів) одержаних систем для використання їх в процесах селективної адсорбції та каталізу. Основним методом отримання вуглецевих матеріалів, що містять на поверхні сильні кислотні центри є їх обробка олеумом та сірчаною кислотою [7-10], причому найвищу концен-

трацію сульфогруп можна отримати при сульфуванні неповністю карбонізованих вуглецевих матеріалів [3,11]. Однак отримані такими способами каталізатори мають незадовільні механічні характеристики, що ускладнює їх використання в рідкофазних реакціях, особливо при нагріванні, вони швидко дезактивуються і їх каталітична активність зменшується [3]. Крім того, не завжди вдається отримати значну концентрацію функціональних груп на поверхні вуглецевих матеріалів [12-14]. Застосування каталізаторів, отриманих іншими методами, зокрема просоченням вуглецевих носіїв потрібними компонентами (кислотами, сполуками металів тощо) обмежується використанням їх переважно для газозфазних реакцій, оскільки при проведенні реакцій в рідкій фазі може відбуватися вимивання активного компонента в розчин, видалення його із зони проведення реакції і за рахунок цього – втрата активності каталізатора. Матеріали, отримані за допомогою попереднього галогенування, зокрема бромовування, містять невисоку концентрацію кислотних груп, що пов'язано з невеликими виходами при заміщенні галогенів на сірковмісні групи [13]. Крім того, часто отримані матеріали містять бром в адсорбованій формі або у вигляді інтеркалятів, який не здатний до подальшого заміщення на інші типи функціональних груп [14-15].

Раніше було показано, що активоване вугілля (АВ) з нанесеними сильними кислотними центрами має високу каталітичну активність в реакції дегідратації ізопропіло-

вого спирту [16]. Активність модифікованого вугілля в даній реакції залишається досить високою при багаторазовому використанні зразків АВ. Для найактивніших зразків відбувається повне перетворення ізопропілового спирту в пропілен та воду при температурі 150-175°C, причому цей процес проходить із 100% селективністю.

Метою даної роботи було вивчення каталітичної активності зразків модифікованого вугілля в реакціях дегідратації етилового та метилового спиртів та дослідження впливу попередньої окиснювальної обробки на активність отриманих матеріалів. В роботі також розглянуто стабільність активності зразків при їх багаторазовому використанні (зміна активності при застосування каталізаторів протягом трьох циклів нагріву-охолодження) та проведено порівняння з аналогічними даними щодо дегідратації ізопропілового спирту.

Експериментальна частина. Як вихідний матеріал було використане активоване вугілля, виготовлене з фруктових кісточок, з розмірами частинок 0,5–1 мм. Основні параметри вихідних зразків АВ: сорбційний об'єм пор за водою $V_s = 0,41 \text{ см}^3/\text{г}$, питома поверхня $S_{\text{пит}} = 1350 \text{ м}^2/\text{г}$. Методика одержання модифікованих зразків вугілля детально описана в [16]. Перед нанесенням кислотних центрів проводили попередню обробку АВ за допомогою розчинів пероксиду водню та азотної кислоти (для збільшення концентрації полярних груп, що можуть виступати місцями для формування кислотних центрів) та нанесення α -метилстиролу з подальшою його полімеризацією (для збільшення концентрації "ароматичного" водню, що легко заміщується на сульфогрупи); відповідні одержані три типи матриць для подальшого нанесення кислотних центрів позначені як АВ/ H_2O_2 , АВ/ HNO_3 та АВ/ПМС. Нанесення кислотних центрів на поверхню здійснювали в результаті обробки вихідного, окиснених зразків вугілля та АВ/ПМС сірчаною кислотою, олеумом (вміст SO_3 20%), парами сірки з подальшим окисненням зразка пероксидом водню, а також в результаті нанесення фосфорновольфрамової кислоти; ці зразки позначені як АВ/ H_2SO_4 , АВ/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$, АВ/ $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$, АВ/ПМС/ SO_3 , АВ/ $\text{S}/\text{H}_2\text{O}_2$, АВ/ $\text{H}_7[\text{P}(\text{W}_2\text{O}_7)_6]$, АВ/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_7[\text{P}(\text{W}_2\text{O}_7)_6]$ та АВ/ $\text{HNO}_3/\text{H}_7[\text{P}(\text{W}_2\text{O}_7)_6]$, відповідно.

Концентрацію сірки та вольфраму (у перерахунку на WO_3) визначали методом хімічного аналізу (ХА) [17, 18], дослідження термічної стійкості каталітичних систем проводили за допомогою методів термопрограмованої десорбції з ІЧ-спектрометричною (ТПДІЧ) та мас-спектрометричною (ТПДМС) реєстрацією продуктів. Перед дослідженнями зразки АВ висушували при температурі 120°C до постійної маси. При використанні методу ТПДІЧ зразки нагрівали в потоці аргону при температурі від 25 до 850°C із швидкістю 10°C/хв. Потік аргону складав 45 мл/хв. Одночасно вимірювали величину втрати маси, віднесено до 1 г зразка та концентрації газоподібних продуктів десорбції, що є продуктами розкладу функціональних поверхневих груп АВ. При використанні методу ТПДМС зразки АВ розміщували у кварцевій ковчезі, з'єднаній з мас-спектрометром MX 7304 А (роздільна здатність – 40 000), де вакуумували до 10^{-4} Па при 25°C для видалення фізично сорбованих речовин та записували мас-спектри продуктів десорбції в діапазоні температур 25–850°C із швидкістю нагрівання 10°C/хв. При аналізі одержаних залежностей використовували відомі дані з температурних інтервалів розкладу певних типів поверхневих груп активованого вугілля [19-20].

Для досліджень реакцій дегідратації спиртів використовували проточну установку для вивчення кінетики гетерогенно-каталітичних процесів у газовій фазі. Мірою

каталітичної активності в реакції дегідратації спиртів виступала температура максимального перетворення ($t_{\text{макс}}$) їх в продукти реакції. Температури початку реакції дегідратації та максимального перетворення спиртів у відповідні продукти реакції були визначені із залежностей $\ln c = f(1/T)$. При вивченні реакції дегідратації етилового спирту його концентрація в потоці (45 мл/хв) складала $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Основним продуктом реакції при дегідратації етанолу є діетиловий етер, лише при використанні зразків АВ, модифікованих фосфорновольфрамовою кислотою, спостерігається утворення невеликої кількості етилену. Також у всіх випадках спостерігаються смуги поглинання незначної інтенсивності в області 1750 см^{-1} , які належать, імовірно, валентним коливанням карбонільної групи ацетальдегіду, особливо це характерно для зразка КАВ/ $\text{S}/\text{H}_2\text{O}_2$. Визначення етилового спирту, діетилового етеру та етилену проводили за смугами поглинання в області 3685 см^{-1} (ν_{OH} етанолу), 1130 см^{-1} ($\nu_{\text{C-O-C}}$ діетилового етеру) та 1630 см^{-1} ($\nu_{\text{C=C}}$ етилену). При дослідженні реакції дегідратації метилового спирту його концентрація в потоці (45 мл/хв) складала $2,8 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Основним продуктом реакції для всіх зразків є диметиловий етер ($\nu_{\text{C-O-C}} = 1170 \text{ см}^{-1}$), лише при використанні зразків, оброблених сірчаною кислотою в ІЧ-спектрах спостерігаються смуги поглинання невеликої інтенсивності, що належать, ймовірно, до валентних коливань карбонільної групи формальдегіду. Порівняно з конденсованою фазою, для поглинання С-О-С зв'язку диметилового етеру спостерігається зміщення на 45 см^{-1} у високочастотну область, а для смуги поглинання валентного коливання спиртової групи зміщення у високочастотну область складає 360 см^{-1} .

Результати та їх обговорення. При дослідженні реакції дегідратації етилового спирту в газовій фазі було встановлено, що утворення діетилового етеру починається при температурі 95-140°C (залежно від активності зразків), максимальне виділення спостерігається при $t_{\text{макс}} = 160\text{-}225^\circ\text{C}$. Утворення етилену (у випадку зразків, модифікованих фосфорновольфрамовою кислотою) починається при температурі, близькій до 200°C. Для зразків, модифікованих сірчаною кислотою, температура початку реакції для першого циклу складає 130°C, а максимального перетворення спирту в продукти реакції — 225°C (таблиця). Ці параметри зростають з кожним циклом нагріву-охолодження на 20–30°C, при цьому різко знижується швидкість утворення діетилового етеру, тобто даний зразок досить швидко втрачає активність і після другого циклу практично повністю дезактивується. Як і в реакції дегідратації ізопропанолу [16], так і в реакції дегідратації етилового спирту, на каталітичну активність зразків з нанесеною сірчаною кислотою суттєво впливає природа та концентрація поверхневих кисневмісних груп у вуглецевій матриці. При використанні окиснених АВ (особливо окиснених азотною кислотою) активність є вищою – температури перебігу реакції дегідратації для останнього зразка порівняно з вихідним знижуються на 10-35°C (таблиця). Каталітична активність зразка АВ/ $\text{S}/\text{H}_2\text{O}_2$ є подібною до попереднього зразка – температури початку реакції та максимального виділення діетилового етеру становлять 140-170 та 225-270°C для кожного циклу, відповідно; зменшення каталітичної активності складає 10-40°C на кожний цикл, але при цьому вихід діетилового етеру зменшується не так суттєво, як для АВ/ H_2SO_4 . Зразок, модифікований сульфополістиролом, є дещо активнішим – температури перебігу реакції дегідратації етилового спирту для нього є меншими, порівняно з АВ/ $\text{S}/\text{H}_2\text{O}_2$ (на 5-20°C), але вихід діетилового етеру для нього теж зменшується. Для цього зразка температури

початку реакції та максимального виділення діетилового етеру з кожним циклом зростають на 15–20°C. Найбільш стабільними виявились зразки з нанесеною фосфорновольфрамовою кислотою, які проявляють досить високу активність – вони характеризуються найнижчими температурами початку та максимального виділення діетилового етеру: 110–125 та 160–180°C, відповідно. У випадку зразків з нанесеною фосфорновольфрамовою кислотою попереднє окиснення азотною кислотою приводить до зростання активності – температури перебігу реакції дегідратації зменшуються на 5–10°C, а для зразка АВ/Н₂О₂/Н₇[Р(В₂О₇)₆] цей параметр, навпаки, зростає на 5–15°C. За каталітичною активністю (згідно $t_{\text{макс}}$) в даній реакції зразки модифікованого вугілля можна розмістити в наступний ряд: АВ, модифіковане фосфорновольфрамовою кислотою > АВ, модифіковане сірчаною кислотою > АВ з нанесеним сульфополістиролом > АВ, оброблене парами сірки; а за стабільністю (збереження активності в процесі трьох циклів нагріву-охолодження): АВ/Н₇[Р(В₂О₇)₆] > АВ/ПМС/СО₃ > АВ/С/Н₂О₂ > АВ/Н₂SO₄, тобто найбільш стабільними виявились зразки, модифіковані фосфорновольфрамовою кислотою та сульфополістиролом.

В реакції дегідратації метанолу утворення диметилового етеру починається при 100–145°C, максимальне виділення спостерігається при $t_{\text{макс}} = 180\text{--}255^\circ\text{C}$. В реакції дегідратації метилового спирту не всі зразки АВ з

нанесеними кислотними центрами мають високу каталітичну активність. Зокрема, для зразка, модифікованого сірчаною кислотою, вже після першого циклу відбувається практично повна його дезактивація. Цей процес проходить вже при температурі 50%-го виходу диметилового етеру. Як і в вище наведених випадках, на каталітичну активність зразків, оброблених сірчаною кислотою, значно впливає природа та концентрація поверхневих кисневмісних груп. При використанні окиснених вуглецевих матриць для зразків, оброблених сірчаною кислотою, температура початку реакції та максимального виходу етеру зменшується на 40–50°C для матриці, окисненої азотною кислотою та на 20°C – для матриці, окисненої пероксидом водню. КАВ/С/Н₂О₂ за каталітичною активністю наближається до КАВ/Н₂SO₄, але дезактивація відбувається не так швидко, як для першого зразка – зростання температур перебігу реакції відбувається на 30–40°C з кожним циклом нагріву-охолодження. Для цих зразків характерним є суттєве зменшення виходу етеру з кожним циклом (в 2–2,5 раза). Використання АВ з нанесеним сульфополістиролом призводить до меншого, порівняно з попередніми зразками, виходу диметилового етеру, але даний зразок є більш стабільним – зростання температур перебігу реакції відбувається на 20–30°C з кожним циклом.

Таблиця

Температура початку реакції ($t_{\text{поч}}$) та максимального виходу ($t_{\text{макс}}$) діетилового та диметилового етеру при дегідратації етилового та метилового спиртів за участю АВ, модифікованого кислотними центрами для першого циклу використання каталізаторів, температури максимумів десорбції кислотних груп з поверхні зразків, визначені методами ТПДМС та ТГА (t , °C), концентрація сірки та фольфраму, визначена методом ХА ($c_{\text{ХА}}$), а також концентрація SO₂, визначена методом ТГА ($c(\text{SO}_2)$)

Зразок	Етанол		Метанол		t , °C		$c_{\text{ХА}}$, ммоль/г	$c(\text{SO}_2)$, ммоль/г
	$t_{\text{поч}}$, °C	$t_{\text{макс}}$, °C	$t_{\text{поч}}$, °C	$t_{\text{макс}}$, °C	ТПДМС	ТГА		
АВ/Н ₂ SO ₄	130	225	140	250	200, 255	330, -	0,99	0,94
АВ/Н ₂ О ₂ /Н ₂ SO ₄	105	220	120	230	180, 340	320, -	0,97	0,81
АВ/НNO ₃ /Н ₂ SO ₄	95	215	100	200	180, 300	325, -	1,05	1,00
АВ/ПМС/СО ₃	135	205	145	250	215, 315	320, 440	0,99	0,90
АВ/С/Н ₂ О ₂	140	225	140	255	200, 265	320, 440	3,33	0,84
АВ/Н ₇ [Р(В ₂ О ₇) ₆]	120	165	110	200	> 440	> 540	1,31	-
АВ/Н ₂ О ₂ /Н ₇ [Р(В ₂ О ₇) ₆]	125	180	105	255	> 420	> 500	1,45	-
АВ/НNO ₃ /Н ₇ [Р(В ₂ О ₇) ₆]	110	160	100	180	> 430	> 550	1,20	-

Для зразків, модифікованих фосфорновольфрамовою кислотою, зростання температур перебігу реакції складає 10–40°C на кожний цикл, але при цьому швидкість утворення диметилового етеру залишається практично незмінною, отже цей зразок найкраще відповідає критерію стабільності порівняно з усіма іншими. Попередня окиснювальна обробка для даних зразків має аналогічний вплив, як і в реакції дегідратації етилового спирту – попереднє окиснення азотною кислотою приводить до зростання активності – температури перебігу реакції дегідратації зменшуються на 10–20°C, а для зразка АВ/Н₂О₂/Н₇[Р(В₂О₇)₆] $t_{\text{макс}}$, навпаки, зростає зростає на 55°C (таблиця). Ряд стабільності в цьому випадку є аналогічним попередньому, в той же час як $t_{\text{макс}}$ для більшості зразків модифікованого АВ є подібними, лише зразки з нанесеною фосфорновольфрамовою кислотою характеризуються значно меншою температурою максимального утворення диметилового етеру.

Отже, найбільш активними та стабільними в обох реакціях виявились зразки, модифіковані фосфорновольфрамовою кислотою, що пов'язане з досить високою кислотністю цієї кислоти та значною її концентрацією на поверхні вугілля (таблиця). Крім того, дані зразки характеризуються досить високою термічною стійкістю – розклад кислоти на поверхні вугілля відбувається, згідно даних ТГА, при температурах вище 500°C [21]. Роз-

клад сірковмісних кислотних груп відбувається в температурному інтервалі 200–650°C [21]. Ці температури є нижчими, порівняно з температурами перебігу реакції дегідратації ізопропілового спирту ($t_{\text{макс}} = 150\text{--}175^\circ\text{C}$), але перебіг реакцій дегідратації етилового та метилового спиртів відбувається при значно вищих температурах, коли вже починає відбуватись процес розкладу кислотних груп, що і призводить до зменшення каталітичної активності сірковмісних зразків. Цей факт і є причиною того, що отримані каталізатори виявились менш активними при дегідратації етилового та метилового спиртів, порівняно з аналогічними даними для ізопропілового спирту. Зразок, модифікований сульфополістиролом, займає третє місце за $t_{\text{макс}}$ при дегідратації етанолу та метанолу (на відміну від його каталітичної активності в реакції дегідратації ізопропанолу, де він виявився найкращим зразком, серед тих, що містять на поверхні хімічно закріплені кислотні групи) та друге місце за стабільністю активності при використанні його в декількох циклах нагріву – охолодження. Взагалі, при дегідратації ізопропанолу всі зразки модифікованого АВ характеризуються вищою каталітичною активністю та стабільністю, що пов'язане з вищою реакційною здатністю цього спирту та, відповідно, нижчими температурами перебігу реакції дегідратації порівняно з іншими спиртами. При багаторазовому використанні всіх зраз-

ків, за виключенням, $\text{AB}/\text{H}_2\text{SO}_4$, зберігається повне перетворення ізопропілового спирту в продукти реакції, причому зростання температур перебігу реакції дегідратації у цьому випадку відбувається на $5\text{--}10^\circ\text{C}$ лише для першого циклу використання каталізаторів, а для наступних циклів температури перебігу реакції практично не змінюються.

Для вугілля, отриманого обробкою сірчаною кислотою, попереднє окиснення пероксидом водню та азотною кислотою при використанні цих каталізаторів в реакціях дегідратації усіх трьох спиртів значно покращує їх каталітичну активність. Для АВ, модифікованого фосфорновольфрамовою кислотою, попереднє окиснення незначно підвищує каталітичну активність в реакції дегідратації ізопропанолу [16], а в реакції дегідратації етанолу та метанолу такий ефект спостерігається лише для зразків, попередньо окиснених азотною кислотою, попереднє окиснення пероксидом водню призводить до зменшення активності. Зростання активності для зразків AB/HNO_3 може бути пов'язане з утворенням великої кількості карбоксильних груп, що виникають при попередньому окисненні вугілля, які мають слабкі кислотні властивості. За даними ТГА їх концентрація зростає від 0,11 до 1,3 ммоль/г (для зразків вихідного вугілля та AB/HNO_3 , відповідно) [16]. За рахунок наявності цих груп зразки АВ, окиснені азотною кислотою (без подальшого модифікування) проявляють невисоку каталітичну активність в реакції дегідратації спиртів. Для зразка, окисненого пероксидом водню, утворення карбоксильних груп відбувається в менш значній кількості (порівняно з AB/HNO_3), в той же час проходить формування на поверхні великої кількості гідроксильних груп, що і призводить до меншого впливу попередньої окиснювальної обробки на каталітичну активність синтезованих матеріалів. Зразок $\text{AB}/\text{H}_2\text{O}_2$ взагалі неактивний в реакції дегідратації спиртів, а вихідне (немодифіковане) АВ проявляє незначну активність при високих температурах лише в реакції дегідратації ізопропілового спирту.

Таким чином, температури перебігу реакцій дегідратації є важливою, але недостатньою умовою, яка характеризує активність каталізаторів кислотно-основних процесів. Іншим важливим фактором який характеризує ефективність каталізатора — це його здатність зберігати свою активність в процесі його багаторазового використання. Третій, не менш вагомий фактор — це селективність каталізатора. З точки зору двох останніх факторів, найкраще цим умовам задовольняє зразок, модифікований сульфополістиролом.

Дані ТПДМС та ТГА щодо термодесорбційних властивостей модифікованого АВ узгоджуються — для зразків, що містять сульфогрупи, їх десорбція з поверхні відбувається в досить широкому температурному інтервалі ($80\text{--}550$ та $200\text{--}650^\circ\text{C}$, відповідно), причому незалежно від методу обробки, температури десорбції та температурні інтервали, визначені методом ТПДМС є дещо нижчими, порівняно з аналогічними даними, визначеними методом ТГА, що пов'язане з різними умовами проведення експерименту (у вакуумі та в середовищі аргону відповідно). Дані ХА та ТГА щодо концентрації кислотних груп, наведені в таблиці досить добре узгоджуються між собою, за виключенням зразка $\text{AB}/\text{S}/\text{H}_2\text{O}_2$. Досить велика різниця в концентрації сірки та SO_2 пов'язана з особливостями отримання цього зразка — синтез проводиться при високій температурі (600°C) з утворенням на поверхні вугілля різних сполук сірки — сульфідів, дисульфідів, тіоетерів, сульфонових

кислот, а також гетероциклічних сполук, що входять до складу плоских гексагональних сіток конденсованого вуглецю. При подальшій обробці зразка пероксидом водню може відбуватись неповне окиснення цих сполук, внаслідок чого лише частина введеної на поверхню сірки перетворюється на сульфогрупи.

Висновки. Таким чином, було встановлено, що внаслідок модифікування АВ кислотними центрами, одержуються системи, які проявляють значну каталітичну активність в реакції дегідратації нижчих насичених спиртів. Каталітична активність модифікованого АВ в реакціях дегідратації спиртів визначається концентрацією та термічною стійкістю кислотних центрів на поверхні. Найбільш стійкими є зразки, що містять нанесені фосфорновольфрамову кислоту та сульфополістирол. Попередня окиснювальна обробка АВ у випадку нанесеної сірчаної кислоти приводить до збільшення каталітичної активності при використанні цих зразків в обох реакціях. Для АВ, модифікованого фосфорновольфрамовою кислотою, попереднє окиснення веде до зменшення активності в реакціях дегідратації етанолу та метанолу при використанні зразків, попередньо окиснених пероксидом водню та зростання активності, для зразків, попередньо окиснених азотною кислотою.

Список використаних джерел

1. Luan H., Wu Y., Wu W., Chen Q., Zhang H., Liu K., Qu G., Ding W. *Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology*, 2015, 5, 93–101.
2. Linkov V.M., Sanderson R.D., Lapidus A.L., Krylova A.J. *Cat. Lett.*, 1994, 27, 97–101.
3. Hara M., Yoshida T., Takagaki A., Takata T., Kondo J.N., Hayashi S., Domen K. A. *Angew. Chem. Int. Edit.*, 2004, 43(22), 2955–2958.
4. Peng F., Zhang L., Wang H., Ping Lv, Hao Yu. *Carbon*, 2005, 43, 2405–2408.
5. Bedia J., Ruiz-Rosas R., Rodriguez-Mirasol J., Cordero T. *J. Catal.*, 2010, 271, 33–42.
6. Ставицкая С.С., Стрелко В.В., Тарковская И.А. *Каталитические свойства активированных углей, пути их регулирования и использования*. Киев, 1995, 79 с.
Stavickaja S.S., Strelko V.V., Tarkovskaja I.A. *The catalytic properties of activated carbons, the ways of their management and use*. Kiev, 1995, 79 p. (In Russian)
7. Clark J.H., Budarin V., Dugmore T., Luque R., Macquarrie D.J., Strelko V. *Catal. Commun.*, 2008, 9, 709–714.
8. Moa X., Lopez D.E., Suwannakarn K., Liu Y., Lotero E., Goodwin Jr. J.G., Lu C. *J. Catal.*, 2008, 254, 332–338.
9. Dehkoda A.M., West A.H., Ellis N. *Appl. Catal. A: Gen.*, 2010, 382, 197–204.
10. Rao B.V.S.K., Mouli K.C., Rambabu N., Dalai A.K., Prasad R.B.N. *Catal. Commun.*, 2011, 14, 20–26.
11. Toda M., Takagaki A., Okamura M., Kondo J.N., Hayashi S., Domen K. A., Hara M. *Nature*, 2005, 438(7065), 178–178.
12. D'Amours M., Bélanger D., J. *Phys. Chem. B*, 2003, 107, 4811–4817.
13. Djuj V.E., Zaderko A.N., Grishchenko L.M., Yatsmyrskiy A.V., Lisnyak V.V. *Catal. Commun.*, 2012, 27, 33–37.
14. Jaworske D.A., Gayer J.R., Maciag C., Slabe M.E. *Carbon*, 1987, 25, 779–782.
15. Mathur R.B., Bahl O.P., Kannan A., Flandrois S., Marchand A., Gijpta V. *Carbon*, 1996, 34, 1215–1220.
16. Яцимирский В.К., Гомонюк Л.Н., Безуглая Т.Н., Дюк В.Е. *Укр. хим. журнал*, 2007, 73(1–2), 25–31.
Jacimirskij V.K., Gomonjuk L.N., Bezuglaja T.N., Djuj V.E. *Ukrainskii khimicheskii zhurnal*, 2007, 73(1–2), 25–31 (In Russian).
17. ISO 5931:2000.
18. Бусев А.И., Иванов В.М., Соколова Т.А. *Аналитическая химия вольфрама*. М.: Наука, 1976, 240 с.
Busev A.I., Ivanov V.M., Sokolova T.A. *Analytical chemistry of tungsten*. Moscow, Nauka, 1976, 240 p.
19. Bansal R.C., Donnet J.-B., Stoeckli F. *Active carbon*. New York, Basel: Marcel Dekker, 1988, 449 p.
20. Figueiredo J.L., Pereira M.F.R., Freitas M.M.A., Orfao J.J.M. *Carbon*, 1999, 37, 1379–1389.
21. Дюк В.Е., Грищенко Л.М., Савицька А.М., Яцимирський В.К. *Вопросы химии и химической технологии*, 2008, 2, 96–101.
Djuj V.E., Grishchenko L.M., Savic'ka A.M., Jacimirskij V.K. *Voprosy himii i himicheskoi tehnologii*, 2008, 2, 96–101 (In Ukrainian).

Л. Грищенко, канд. хім. наук, liudmyla.grishchenko@yandex.ua
КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ МОДИФИЦИРОВАННОГО АКТИВИРОВАННОГО УГЛЯ В РЕАКЦИИ ДЕГИДРАТАЦИИ НИЗШИХ НАСЫЩЕННЫХ СПИРТОВ

Проведено модифікування активованого вугля кислотними групами і отримано гетерогенні катализатори кислотних основних реакцій. Исследована каталитическая активность синтезированных материалов в реакции дегидратации этилового и метилового спиртов. Изучено влияние предварительной окислительной обработки на активность полученных образцов.

Ключевые слова: активированный уголь, модифицирование поверхности, сульфирование, дегидратация спиртов

L. Grishchenko, PhD, liudmyla.grishchenko@yandex.ua
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

CATALYTIC ACTIVITY OF THE MODIFIED ACTIVATED CARBON IN THE DEHYDRATION OF SIMPLE SATURATED ALCOHOLS

Modification of activated carbon was carried out and catalysts with strong acidic groups on the carbon surface were obtained. By means of chemical analysis method and thermographic analysis with IR registration of desorption products method concentration of acid groups of the samples was determined and their thermodesorption properties were investigated. Their catalytic properties in methanol and ethanol dehydration were studied. It is shown that catalytic activity of the obtained samples in the dehydration reactions is determined by the concentration and thermal stability of acidic groups on the surface. The most stable under conditions of dehydration are the samples containing phosphotungstic acid and sulfopolystyrene. Preliminary oxidative treatment of activated carbon in case of supported sulfuric acid resulted in increase in catalytic activity while using these samples in both reactions. For activated carbon modified with phosphotungstic acid preliminary oxidation leads to a decrease in activity in ethanol and methanol dehydration while using samples pre-oxidized with hydrogen peroxide and to increase in activity for the samples pre-oxidized with nitric acid. A comparative analysis of the catalytic activity of modified samples in the reaction of ethanol and methanol dehydration compared to their activity in isopropyl alcohol dehydration was conducted. It was established that since dehydration reaction of methyl and ethyl alcohols proceeds at higher temperatures than the reaction of dehydration of isopropyl alcohol, the deactivation of the samples and reducing their catalytic activity during the repeated use under the influence of the reaction medium and higher temperatures occurred. The most rapidly lose their activity the samples modified with sulfuric acid, while the activity of the samples, modified with phosphotungstic acid and sulfopolystyrene decreases less significantly. The sample obtained by treatment with sulfur vapors with subsequent oxidation with hydrogen peroxide in terms of activity loss occupies an intermediate position.

Keywords: activated carbon, surface modification, sulfonation, alcohols dehydration.

УДК 547.814.5

О. Лозинський, канд. хім. наук,
Т. Шокол, канд. хім. наук, shokol_tv@univ.kiev.ua,
Н. Горбуленко, канд. хім. наук,
В. Хилія, д-р хім. наук, чл.-кор. НАН України
КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

НОВИЙ МЕТОД СИНТЕЗУ СИСТЕМИ 4Н,10Н-ПІРАНО[2,3-*f*]ХРОМЕН-4,10-ДІОНУ

Розроблено новий метод синтезу системи 4Н,10Н-пірано[2,3-*f*]хромен-4,10-діону на основі циклізації 8-(3-диметиламіно-2-пропеноіл)-7-гідрокси-4Н-хромен-4-ону в оцтовій кислоті.

Ключові слова: 8-ацетил-7-гідроксихромени, 7-гідрокси-8-(3-диметиламіно-2-пропеноіл)хромени, диметилацеталь диметилформаміду, 4Н,10Н-пірано[2,3-*f*]хромен-4,10-діони.

Вступ. Система 4Н,10Н-пірано[2,3-*f*]хромен-4,10-діону є основою структури світлостійких жовтих барвників для шовку артраксину і норартраксину, які були виділені з рослин сімейства злакових *Arthraxon histidus Makino* та *Miscantus tinctorius Hackel* [1-4]. Похідні цієї системи виявили вищу світлостійкість за природні аналоги [5; 6], були запропоновані в якості рідких кристалів [7], володіють антиалергічною активністю [8; 9]. Вони є активними проти екзогенної алергічної астми, сітної лихоманки, кропив'янки та аутоімунних хвороб [10] і запатентовані як антигістамінні [11], антиастматичні агенти [12-14].

Дизайн системи 4Н,10Н-пірано[2,3-*f*]хромен-4,10-діону можна здійснити як шляхом одночасного анелювання двох γ -піронових кілець до ядра бензену, так і шляхом анелювання γ -піронового циклу до системи хромену. Перевагою другого підходу є можливість одержання системи з різними замісниками в піронових циклах. Для синтезу системи 4Н,10Н-пірано[2,3-*f*]хромен-4,10-діону, виходячи з 8-ацетил-7-гідроксихроменів, в літературі описано два шляхи, перший – реакція Костанецького (взаємодія з ангідридами кислот) [6, 15-17], другий – реакція Кляйзена (конденсація з естерами карбонових кислот) [9].

Відомо, що *o*-гідроксиариленамінокетони при обробці розведеними розчинами мінеральних кислот циклізуються з утворенням хроменів [18]. Введення в цю реакцію енамінокетонних похідних, одержаних з 2,4-діацетилрезорцину та 2,4,6-триацетилфлороглюцину за

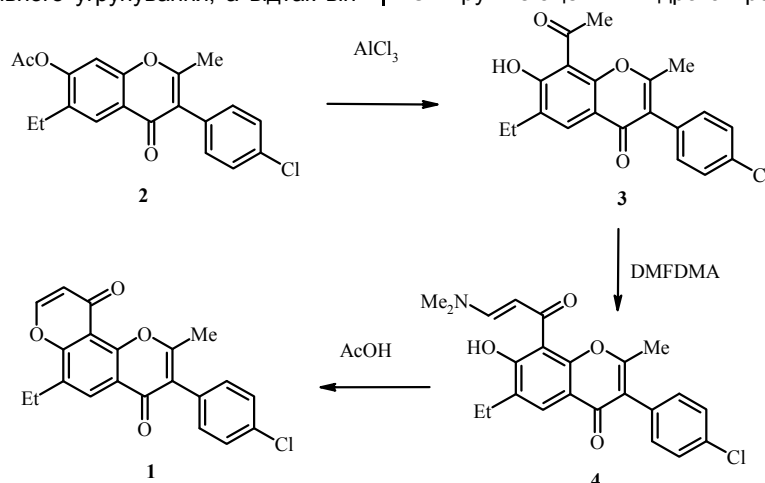
допомогою диметилацеталю диметилформаміду привело до утворення систем 4Н,6Н-пірано[3,2-*g*]хромен-4,6-діону та 4Н,8Н,12Н-дипірано[2,3-*f*:2',3'-*h*]хромен-4,8,12-триону, відповідно [19]. Застосування такого підходу до похідних 7-гідроксикумаринів дозволило одержати системи 2Н,6Н-пірано[3,2-*g*]хромен-2,6-діону та 2Н,10Н-пірано[2,3-*f*]хромен-2,10-діону [20].

Метою цієї роботи був синтез системи 4Н,10Н-пірано[2,3-*f*]хромен-4,10-діону (1) на основі похідних 7-гідроксихромену енамінокетонним методом.

Для цього, виходячи з 7-ацетоксихромену 2 за допомогою перегрупування Фріса було синтезовано 8-ацетил-7-гідроксихромен 3, який при кип'ятінні в толуені з диметилацеталем диметилформаміду дав 8-(3-диметиламіно-2-пропеноіл)-7-гідрокси-4Н-хромен-4-он 4. Енамінокетон 4 зі спиртовим розчином хлориду заліза (III) утворює синьо-зелене забарвлення на відміну від брунатного забарвлення, яке дає 8-ацетил-7-гідроксихромен 3. В ІЧ-спектрі енамінокетону 4 присутня сильна смуга поглинання при 1611 см⁻¹, що відповідає карбонільній групі, супрЯженій з подвійним зв'язком. В спектрі ¹H ЯМР енамінокетону 4 присутні сигнали протонів двох нееквівалентних метильних груп при 3,33 м.ч. та 3,05 м.ч., відповідно, дублети двох олефінових протонів 3-(диметиламіно)пропеноільного угруповання при 6,27 м.ч та 8,15 м.ч., відповідно, які розщеплюються з константою J=14,4 Гц. Синглет гідроксильної групи знаходиться при 16,67 м.ч. внаслідок утворення внутрішньомолекулярно-

го водневого зв'язку з карбонільною групою 3-(диметиламіно)пропеноїльного угруповання, а відтак він

зміщений у слабке поле на 2,61 м.ч. відносно синглету ОН-групи 8-ацетил-7-гідроксихромону 3.



В ході роботи було знайдено, що при недовготривалому кип'ятінні сполуки 4 в оцтовій кислоті відбувається добування γ -піронового кільця по зв'язку С(7)-С(8) хромонового циклу і утворюється 4*H*,10*H*-пірано[2,3-*f*]хромен-4,10-діон 1. На користь того, що відбулася циклізація за участю гідроксильної групи та 3-(диметиламіно)пропеноїльного угруповання з відщепленням диметиламіно-фрагмента свідчить відсутність у спектрі ^1H ЯМР сполуки 1 сигналів протонів відповідних груп. При цьому сигнали протонів Н-9 і Н-8 знаходяться при 6,44 м.ч. та 8,36 м.ч., відповідно, а їх константа спин-спінової взаємодії становить 5,2 Гц, що суттєво відрізняється від константи спин-спінової взаємодії відповідних ім олефінових протонів 3-(диметиламіно)пропеноїльного угруповання у вихідній речовині 4 (14,4 Гц). В ІЧ-спектрі сполуки 1 міститься дві сильні смуги при 1659 cm^{-1} та 1636 cm^{-1} , які відповідають карбонільним групам двох γ -піронових циклів.

Таким чином, виходячи з 8-(3-диметиламіно-2-пропеноїл)-7-гідрокси-4*H*-хромен-4-ону, нами запропонований препаративно простий, ефективний метод синтезу системи 4*H*,10*H*-пірано[2,3-*f*]хромен-4,10-діону, який характеризується достатньо високими виходами за відносно м'яких умов.

Експериментальна частина. Спектри ЯМР ^1H записані на спектрометрі Varian Mercury 400 (400 МГц) в $\text{DMSO}-d_6$, внутрішній стандарт TMS, ІЧ спектри – на приладі Perkin Elmer BX в KBr. Температури плавлення виміряні на малогабаритному спостерігальному столі типу Voetius зі спостерігальним приладом РНМК 0.5 фірми VEB Analytic.

8-Ацетил-7-гідрокси-6-етил-2-метил-3-(4-хлорофеніл)-4*H*-4-хроменон (3). Суміш 3,57 г (10 ммоль) 7-ацетоксихромону 2 і 2,00 г (15 ммоль) безводного хлориду алюмінію нагрівають до утворення гомогенного розчину, витримують при 150°C 2 год., обробляють 100 мл суміші соляної кислоти і води (4:1) та залишають на ніч, відфільтровують, сушать, перекристалізують з етанолу. Вихід 3,52 г (99%). Безбарвні кристали, т. пл. 182–183 °C (EtOH). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. ч. (*J*, Гц): 1,25 (3*H*, т, *J* = 7,2, 6- CH_2CH_3), 2,39 (3*H*, с, 2- CH_3), 2,72 (2*H*, к, *J* = 7,2, 6- CH_2CH_3), 2,89 (3*H*, с, COCH_3), 7,27 (2*H*, д, *J* = 7,6, Н-3', Н-5'), 7,44 (2*H*, д, *J* = 7,6, Н-2', Н-6'), 8,01 (1*H*, с, Н-5), 14,06 (1*H*, с, 7-ОН). ІЧ спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 1634, 1621 (C=O). Знайдено, %: С 67,57; Н 4,88; Cl 10,09. $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{ClO}_4$. Розраховано, %: С 67,33; Н 4,80; Cl 9,94.

7-Гідрокси-8-(3-диметиламіно-2-пропеноїл)-6-етил-2-метил-3-(4-хлорофеніл)-4*H*-4-хроменон (4). До розчину 1,07 г (3 ммоль) 8-ацетил-7-гідроксихромону 3 в 30 мл

толуену додають 0,4 г (4 ммоль) диметилацеталу диметилформаміду, кип'ять 5 год. Відфільтровують осад, що утворився, сушать. Вихід 0,91 г (74%). Жовті кристали, т. пл. 275–276 °C (толуен). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. ч. (*J*, Гц): 1,14 (3*H*, т, *J* = 7,2, 6- CH_2CH_3), 2,32 (3*H*, с, 2- CH_3), 2,62 (2*H*, к, *J* = 7,21, 6- CH_2CH_3), 3,05 (3*H*, с, NCH_3), 3,33 (3*H*, с, NCH_3), 6,27 (1*H*, д, *J* = 14,4, CHNMe_2), 7,32 (2*H*, д, *J* = 9,6, Н-3', Н-5'), 7,50 (2*H*, д, *J* = 9,6, Н-2', Н-6'), 7,83 (1*H*, с, Н-5), 8,15 (1*H*, д, *J* = 14,4, COCH_3), 16,67 (1*H*, с, 7-ОН). ІЧ спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 1640, 1611 (C=O). Знайдено, %: С 67,06; Н 5,62; Cl 8,66; N 3,22. $\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{ClNO}_4$. Розраховано, %: С 67,07; Н 5,38; Cl 8,61; N 3,40.

6-Етил-2-метил-3-(4-хлорофеніл)-4*H*,10*H*-пірано[2,3-*f*]хромен-4,10-діон (1). Розчин 0,41 г (1 ммоль) 7-гідрокси-8-(3-диметиламіно-2-пропеноїл)-6-етил-2-метил-3-(4-хлорофеніл)-4*H*-4-хроменону (3) в 10 мл оцтової кислоти кип'ять 20 хв, відфільтровують осад, що утворився, промивають метанолом, перекристалізують з AcOH. Вихід 0,3 г (82%). Безбарвні кристали, т. пл. 297–298 °C (AcOH). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. ч. (*J*, Гц): 1,25 (3*H*, т, *J* = 7,2, 6- CH_2CH_3), 2,32 (3*H*, с, 2- CH_3), 2,88 (2*H*, к, *J* = 7,2, 6- CH_2CH_3), 6,44 (1*H*, д, *J* = 5,2, Н-9), 7,36 (2*H*, д, *J* = 7,6, Н-3', Н-5'), 7,51 (2*H*, д, *J* = 7,6, Н-2', Н-6'), 8,17 (1*H*, с, Н-5), 8,36 (1*H*, д, *J* = 5,2, Н-8). ІЧ спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 1659, 1636 (C=O). Знайдено, %: С 68,49; Н 4,30; Cl 9,57. $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{ClO}_4$. Розраховано, %: С 68,77; Н 4,12; Cl 9,67.

Список використаних джерел

- Kaneta M., Sugiyama N. Bull. Chem. Soc. Japan, 1969, 42(7), 2084.
- Kaneta M., Sugiyama N. J. Chem. Soc. (C), 1971, 10, 1982–1986.
- Kaneta M., Sugiyama N. Bull. Chem. Soc. Japan, 1972, 45(2), 528–531.
- Sugiyama N., Kaneta M. JP Patent 7300164, Japan, 1973.
- Kaneta M., Sugiyama N. Bull. Chem. Soc. Japan, 1973, 46(7), 2265–2266.
- Kaneta M., Hikichi H., Endo S., Sugiyama N. Bull. Chem. Soc. Japan, 1978, 51(6), 1784–1787.
- Murthy Y.L.N., Srinivas A.S.S.V. Indian. J. Het. Chem., 1991, 1(2), 91–94.
- Bantick J.R., Cairns H., Chambers A., Hazard R., King J., Lee T.B., Minshull R. J. Med. Chem., 1976, 19(6), 817–821.
- Kumar K.A., Srimannarayana G. Indian. J. Chem., Sect. B, 1984, 23(10), 969–972.
- Cairns H., Minshull R. ZA Patent 6804981, S. Africa, 1969.
- Cairns H., Rodgers N.H. Patent 2247969, Germany, 1973.
- Cairns H., Minshull R. GB Patent 1230087, Brit., 1971.
- Cairns H., Minshull R. US Patent 3718668, U.S.A., 1973.
- Cairns H., Johnson P.B., Minshull R. DE Patent 2235572, Germany, 1973.
- Wittig G. Chem. Ber., 1926, 59(1), 116–119.
- Rao Ch.B., Subramanyam G., Venkateswarlu V. J. Org. Chem., 1959, 24, 685–687.
- Omote Y., Takizawa Y., Sugiyama N. Bull. Chem. Soc. Japan, 1971, 44(4), 1160.
- Fohlisch B. Chem. Ber., 1971, 104, 348–349.
- Eiden F., Schaumburg E.-A. Tetrahedron Lett., 1972, 16, 1593–1596.
- Moskvina V.S., Khilya V.H., Turov O.V., Groth U.M. Synthesis, 2009, 8, 1279–1286.

Надійшла до редколегії 30.10.14

О. Лозинский, канд. хим. наук,
Т. Шокол, канд. хим. наук, shokol_tv@univ.kiev.ua,
Н. Горбуленко, канд. хим. наук,
В. Хилия, д-р хим. наук, чл.-корр. НАН Украины
КНУ имени Тараса Шевченко, Киев

НОВЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА СИСТЕМЫ 4H,10H-ПИРАНО[2,3-f]ХРОМЕН-4,10-ДИОНА

Разработан новый метод синтеза системы 4H,10H-пирано[2,3-f]хромен-4,10-диона на основе циклизации 8-(3-диметиламино-2-пропеноил)-7-гидрокси-4H-хромен-4-она в уксусной кислоте.

Ключевые слова: 8-ацетил-7-гидроксихромоны, 7-гидрокси-8-(3-диметиламино-2-пропеноил)хромоны, диметилацеталь диметилформамида, 4H,10H-пирано[2,3-f]хромен-4,10-дионы.

O. Lozinski, PhD,
T. Shokol, PhD, shokol_tv@univ.kiev.ua,
N. Gorbulyenko, PhD,
V. Khilya, Dr. Sci., Corresponding Member of the NAS of Ukraine
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

A NOVEL METHOD OF SYNTHESIS OF THE 4H,10H-PYRANO[2,3-f]CHROMEN-4,10-DIONE SYSTEM

A simple and efficient method for the synthesis of 4H,10H-pyrano[2,3-f]chromen-4,10-dione system, which is characterized by rather high yields on relatively mild conditions was offered. Design of that system has been carried out by annelation of γ -pyrone cycle to chromone core. 4H,10H-Pyrano[2,3-f]chromen-4,10-dione system was elaborated using 8-(3-dimethylamino-2-propenoyl)-7-hydroxy-4H-chromen-4-one cyclization in acetic acid. The starting enaminoketone derivative was synthesized in two stages from 7-acetoxychromone. 3-(4-Chlorophenyl)-6-ethyl-2-methyl-4-oxo-4H-7-chromenyl acetate was converted into 8-acetyl-3-(4-chlorophenyl)-6-ethyl-7-hydroxy-2-methyl-4H-4-chromenone by Fricke rearrangement. Subsequent heating of the latter with N,N-dimethylformamide dimethyl acetal in toluene gave the desired 3-(4-chlorophenyl)-8-(3-dimethylamino-2-propenoyl)-6-ethyl-7-hydroxy-4H-chromen-4-one. The advantage of such approach is the ability to obtain biopotent systems with different substituents in pyrone cycles, that will contribute to the search for new biologically active compounds. The structures of synthesized compounds have been assigned on the basis of analytical and spectra data.

Key words: 8-acetyl-7-hydroxychromones, 8-(3-dimethylamino-2-propenoyl)-7-hydroxychromones, N,N-dimethylformamide dimethyl acetal, 4H,10Hpyrano[2,3-f]chromen-4,10-diones.

УДК 547.814.5

T. Shokol, PhD, shokol_tv@univ.kiev.ua,
N. Gorbulyenko, PhD,
V. Khilya, Dr. Sci., Corresponding Member of the NAS of Ukraine
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

FEATURES OF THE α -AZAHETARYL-2-HYDROXYACETOPHENONES REACTION WITH CHLOROACETYL CHLORIDE

The reaction of α -azolyl-2-hydroxyacetophenones with chloroacetyl chloride in acetonitrile in the presence of pyridine resulted in 2-chloromethyl-3-azolylchromones, while both the α -(2-pyridyl) and α -(2-quinolyl) derivatives formed the products of the subsequent intramolecular cyclization with annelation of indolizine or pyrroloquinoline ring to the chromone core.

Key words: acylation, intramolecular cyclization, α -azahetaryl-2-hydroxyacetophenones, 3-azolyl-2-chloromethyl-7-hydroxy-4H-chromen-4-ones, 12H-chromeno[3,2-a]indolizin-12-ones, 7H-chromeno[3',2':3,4]pyrrolo[1,2-a]quinolin-7-ones.

Introduction. Isoflavones are naturally occurring products that possess a wide spectrum of biological activity [1]. 3-Hetarylchromones, heterocyclic analogs of natural isoflavones, are known for their inflammatory, antiviral, anabolic, analeptic, hypoglycemic and hypolipidemic activities [2]. α -Azahetaryl-2-hydroxyacetophenones are the key precursors for the synthesis of 3-azahetarylchromones. We have previously reported that α -azahetaryl-2-hydroxyacetophenones underwent acylation, followed by cyclization with acetic anhydride, trifluoroacetic anhydride and ethoxalyl chloride to give 2-substituted 3-azahetarylchromones [3]. Treatment of α -aryl-2-hydroxyacetophenones with chloroacetic anhydride gave 2-chloromethyl chromones [4].

As part of our ongoing interest in the synthesis of the new 3-azahetarylchromones and to extend our earlier work on acylation of α -azahetaryl-2-hydroxyacetophenones, the compounds **1.1a-1.10f** were treated with the excess of chloroacetyl chloride in acetonitrile in the presence of pyridine. Formation of 3-azolyl-7-chloroacetyl-2-chloromethylchromones **2.1a-2.6d** from α -azolyl-2-hydroxyacetophenones **1.1a-1.6d** occurs smoothly in 37-60 % yields. The ^1H NMR spectra of products **2.1a-2.6d** revealed the resonances of two methylene groups at 4.65-4.68 ppm (ClCH_2CO) and 5.10-5.58 ppm (2-ClCH_2) correspondingly.

Next we progressed on to elaboration of the hydrolysis of chloroacetates **2.1a-2.6d** to provide 3-azolyl-2-chloromethyl-7-hydroxychromones **3.1a-3.6d**. As expected, the ^1H NMR

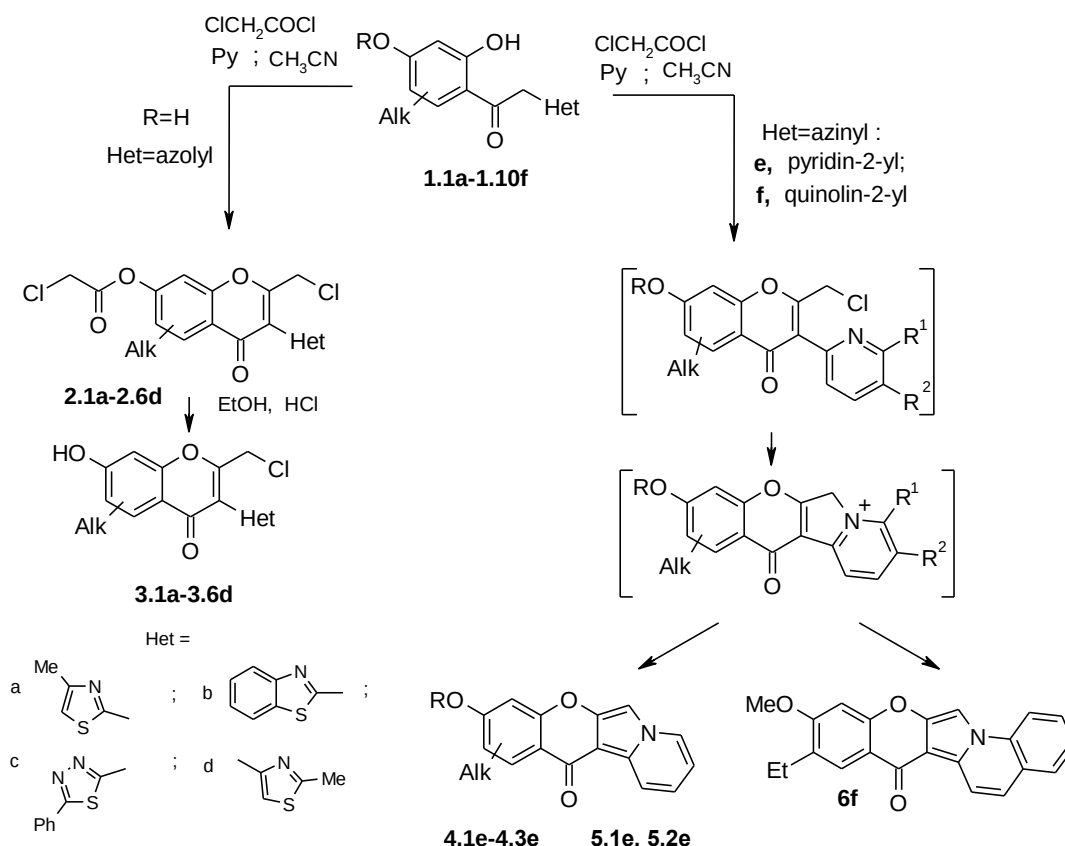
spectra of compounds **3.1a-3.6d** showed disappearance of the signal at 4.65-4.68 ppm of the starting material, while 2-ClCH_2 signal remained intact. Finally, a new singlet at 10.77-10.96 ppm was assigned to the 7-OH group.

In contrast with α -azolyl derivatives, both the α -(2-pyridyl) (**1.7e-1.9e**) and α -(2-quinolyl) (**1.10f**) derivatives were found to form the products of the subsequent intramolecular cyclization with annelation of indolizine or pyrroloquinoline ring to the chromone core. This was confirmed by the presence of the characteristic signal of H6 at 7.70-7.80 ppm in the ^1H NMR spectra of the products **4.1e-4.3e** and H13 at 7.88 ppm in the spectrum of the product **6f**. Hydrolysis of compounds **4.1e, 4.2e** with 5 % NaOH afforded the 9-OH derivatives **5.1e, 5.2e**.

In conclusion we have reported that the resultant structures in reaction of α -azahetaryl-2-hydroxyacetophenone with chloroacetyl chloride relied upon the structure of heterocycle in starting material.

Experimental part. Reaction progress and identity of obtained compounds were monitored by TLC on Merc 60 F₂₅₄ silica gel plates using $\text{CHCl}_3\text{-MeOH}$ (9:1) system. NMR spectra were recorded on Mercury-400 spectrometer (spectrometer frequency for ^1H : 400 MHz) from $\text{DMSO-}d_6$ and CDCl_3 solns. The TMS signal was used as an internal standart. Elemental analyses for C, H, and N were performed using Perkin-Elmer C, H, N Analyser.

Compounds **2.1a, 2.2a, 2.4b, 2.5c, 3.1a, 3.2a** and **3.4b** were synthesized according to a procedure reported in the literature [5-7].



1.1a, 1.5c R=H, Alk=5-Et; **1.2a, 1.3b** R=H, Alk=5-Pr; **1.4b** R=H, Alk=5-Hex; **1.6d** R=H, Alk=3-Me; **1.7e** R=Ac, Alk=3-Me; **1.8e** R=Ac, Alk=5-Et; **1.9e** R=H, Alk=5-Pr; **1.10f** R=Me, Alk=5-Et; **2.1a, 3.1a, 2.5c, 3.5c** Alk=6-Et; **2.2a, 3.2a, 2.3b, 3.3b** Alk=6-Pr; **2.4b, 3.4b** Alk=6-Hex; **2.6d, 3.6d** Alk=8-Me; **4.1e** R=Ac, Alk=8-Me; **4.2e** R=Ac, Alk=10-Et; **4.3e** R=CICH₂CO, Alk=10-Pr; **5.1e** R=H, Alk=8-Me; **5.2e** R=H, Alk=10-Et

3-Azoly-2-chloromethyl-4-oxo-4H-7-chromenyl 2-chloroacetates (2.3b, 2.6d). General procedure. Pyridine (1.22 mL, 15 mmol) and chloroacetyl chloride (1.20 mL, 15 mmol) were added to a solution of compound **1.3b** or **1.6d** (5 mmol) in acetonitrile (15 mL), held for 24 h at room temperature, and obtained precipitate was filtered off and washed with water.

3-(1,3-Benzothiazol-2-yl)-2-chloromethyl-4-oxo-6-propyl-4H-7-chromenyl 2-chloroacetate (2.3b). Yellow solid; yield: 1.39 g (60 %); mp 158 °C. ¹H NMR (DMSO-d₆): δ=0.98 (t, ³J_{HH}=7.2 Hz, 3H, CH₃), 1.66 (m, 2H, CH₂), 2.68 (t, ³J_{HH}=7.2 Hz, 2H, CH₂), 4.65 (s, 2H, ClCH₂CO), 5.58 (s, 2H, CH₂Cl), 7.46 (t, ³J_{HH}=7.2 Hz, 1H, H6'), 7.53 (t, ³J_{HH}=7.2 Hz, 1H, H5'), 7.67 (s, 1H, H8), 8.07 (d, ³J_{HH}=8.4 Hz, 1H, H7'), 8.09 (d, ³J_{HH}=8.4 Hz, 1H, H4'), 8.13 (s, 1H, H5). Anal. Calcd for C₂₂H₁₇Cl₂NO₄S: C, 57.15; H, 3.71; Cl, 15.34; N, 3.03; S, 6.93. Found: C, 57.41; H, 3.87; Cl, 15.46; N, 2.76; S, 7.11.

2-Chloromethyl-8-methyl-3-(2-methyl-1,3-thiazol-4-yl)-4-oxo-4H-7-chromenyl 2-chloroacetate (2.6d). Colorless solid; yield: 0.73 g (37%); mp 195 °C. ¹H NMR (DMSO-d₆): δ=2.37 (s, 3H, 8-CH₃), 2.76 (s, 3H, 2'-CH₃), 4.68 (s, 2H, ClCH₂CO), 5.10 (s, 2H, CH₂Cl), 7.29 (d, ³J_{HH}=8.4 Hz, 1H, H6'), 7.94 (s, 1H, H5'), 8.02 (d, ³J_{HH}=8.4 Hz, 1H, H5), 8.02 (d, ³J_{HH}=8.4 Hz, 1H, H5). Anal. Calcd for C₁₇H₁₃Cl₂NO₄S: C, 51.27; H, 3.29; Cl, 17.80; N, 3.52; S, 8.05. Found: C, 51.49; H, 3.42; Cl, 17.92; N, 3.20; S, 8.23.

3-Azoly-2-chloromethyl-7-hydroxy-4H-chromen-4-ones (3.3b, 3.5c, 3.6d). General procedure. A solution of compound **2.3b**, **2.5c** or **2.6d**, (3 mmol) in a mixture of EtOH (50 mL) and 37% HCl (1 mL) was refluxed for 1.5 h, then set aside overnight at room temperature, filtered off and washed with ethanol and water.

3-(1,3-Benzothiazol-2-yl)-2-chloromethyl-7-hydroxy-6-propyl-4H-4-chromenone (3.3b). Yellow solid; yield:

1.11 g (96 %); mp 305 °C. ¹H NMR (DMSO-d₆): δ=1.00 (t, ³J_{HH}=7.2 Hz, 3H, CH₃), 1.67 (m, 2H, CH₂), 2.65 (t, ³J_{HH}=7.2 Hz, 2H, CH₂), 5.56 (s, 2H, CH₂Cl), 6.95 (s, 1H, H8), 7.43 (t, ³J_{HH}=7.6 Hz, 1H, H6'), 7.51 (t, ³J_{HH}=7.6 Hz, 1H, H5'), 7.86 (s, 1H, H5), 8.04 (d, ³J_{HH}=8.0 Hz, 1H, H7'), 8.07 (d, ³J_{HH}=8.0 Hz, 1H, H4'), 10.89 (s, 1H, OH). Anal. Calcd for C₂₀H₁₆ClNO₃S: C, 62.26; H, 4.18; Cl, 9.19; N, 3.63; S, 8.31. Found: C, 62.48; H, 4.43; Cl, 8.99; N, 3.33; S, 8.54.

2-Chloromethyl-6-ethyl-7-hydroxy-3-(5-phenyl-1,3,4-thiadiazol-2-yl)-4H-4-chromenone (3.5c). Colorless solid; yield: 1.19 g (99 %); mp 236 °C. ¹H NMR (DMSO-d₆): δ=1.28 (t, ³J_{HH}=7.2 Hz, 3H, CH₃), 2.71 (q, ³J_{HH}=7.2 Hz, 2H, CH₂), 5.49 (s, 2H, CH₂Cl), 6.98 (s, 1H, H8), 7.55 (m, 3H, H3', H4', H5'), 7.89 (s, 1H, H5), 8.07 (m, 2H, H2', H6'), 10.96 (s, 1H, OH). Anal. Calcd for C₂₀H₁₅ClN₂O₃S: C, 60.23; H, 3.79; Cl, 8.89; N, 7.02; S, 8.04. Found: C, 60.45; H, 3.86; Cl, 9.00; N, 6.89; S, 7.79.

2-Chloromethyl-7-hydroxy-8-methyl-3-(2-methyl-1,3-thiazol-4-yl)-4H-4-chromenone (3.6d). Colorless solid; yield: 0.95 g (98 %); mp 240 °C. ¹H NMR (DMSO-d₆): δ=2.30 (s, 3H, 8-CH₃), 2.79 (s, 3H, 2'-CH₃), 5.02 (s, 2H, CH₂Cl), 7.02 (d, ³J_{HH}=8.8 Hz, 1H, H6'), 7.78 (d, ³J_{HH}=8.8 Hz, 1H, H5'), 7.91 (s, 1H, H5'), 10.77 (s, 1H, OH). Anal. Calcd for C₁₅H₁₂ClNO₃S: C, 55.99; H, 3.76; Cl, 11.02; N, 4.35; S, 9.96. Found: C, 55.73; H, 3.85; Cl, 11.00; N, 4.60; S, 9.79.

12-Oxo-12H-chromeno[3,2-a]indolizin-9-yl acetates (4.1e, 4.2e). General procedure. Pyridine (1.6 mL, 20 mmol) and chloroacetyl chloride (0.88 g, 11 mmol) were added to a solution of compound **1.7e** or **1.8e** (10 mmol) in acetonitrile (15 mL). The reaction mixture was refluxed for 20 min and then was cooled to room temperature. The resultant precipitate was filtered off and recrystallized from *o*-xylene.

8-Methyl-12-oxo-12H-chromeno[3,2-a]indolizin-9-yl acetate (4.1e). Green solid; yield: 2.46 g (80 %); mp 265 °C. ¹H NMR (DMSO-d₆): δ=2.33 (s, 3H, CH₃), 2.37

(s, 3H, CH₃CO), 7.05 (d, ³J_{HH}=7.6 Hz, 1H, H10), 7.07 (t, ³J_{HH}=7.6 Hz, 1H, H3), 7.32 (t, ³J_{HH}=7.6 Hz, 1H, H2), 7.74 (s, 1H, H6), 8.07 (d, ³J_{HH}=8.4 Hz, 1H, H11), 8.25 (d, ³J_{HH}=8.4 Hz, 1H, H1), 8.61 (d, ³J_{HH}=6.4 Hz, 1H, H4). Anal. Calcd for C₁₈H₁₃NO₄: N, 4.56. Found: N, 4.45.

10-Ethyl-12-oxo-12H-chromeno[3,2-a]indolizin-9-yl acetate (4.2e). Green solid; yield: 1.99 g (62 %); mp 202 °C. ¹H NMR (DMSO-d₆): δ=1.25 (t, ³J_{HH}=7.2 Hz, 3H, CH₃), 2.37 (s, 3H, CH₃CO), 2.65 (q, ³J_{HH}=7.2 Hz, 2H, CH₂), 7.08 (t, ³J_{HH}=7.6 Hz, 1H, H3), 7.33 (t, ³J_{HH}=7.6 Hz, 1H, H2), 7.40 (s, 1H, H8), 7.70 (s, 1H, H6), 8.08 (s, 1H, H11), 8.25 (d, ³J_{HH}=8.4 Hz, 1H, H1), 8.60 (d, ³J_{HH}=6.4 Hz, 1H, H4). Anal. Calcd for C₁₉H₁₅NO₄: N, 4.36. Found: N, 4.21.

12-Oxo-10-propyl-12H-chromeno[3,2-a]indolizin-9-yl 2-chloroacetate (4.3e) was obtained from comp. **1.9e** (2.71 g, 10 mmol) and chloroacetyl chloride (1.75 mL, 22 mmol) according to a procedure for comp. **4.1e**. Green solid; yield: 0.25 g (68 %); mp 278 °C. ¹H NMR (DMSO-d₆): δ=0.92 (t, ³J_{HH}=7.2 Hz, 3H, CH₃), 1.66 (m, 2H, CH₂), 2.62 (t, ³J_{HH}=7.2 Hz, 2H, CH₂), 4.62 (s, 2H, ClCH₂CO), 7.07 (t, ³J_{HH}=7.6 Hz, 1H, H3), 7.33 (t, ³J_{HH}=7.6 Hz, 1H, H2), 7.40 (s, 1H, H8), 7.74 (s, 1H, H6), 8.08 (s, 1H, H11), 8.28 (d, ³J_{HH}=8.0 Hz, 1H, H1), 8.62 (d, ³J_{HH}=5.6 Hz, 1H, H4). Anal. Calcd for C₂₀H₁₆ClNO₄: Cl, 9.59; N, 3.79. Found: Cl, 9.59; N, 3.84.

9-Hydroxy-12H-chromeno[3,2-a]indolizin-12-ones (5.1e, 5.2e). General procedure. A mixture of the corresponding acetates **4.1e** or **4.2e** (5 mmol) in 50 mL of EtOH and 5% water solution of NaOH (4 mL, 5 mmol) was refluxed for 1 h, diluted with water (100 mL), refluxed for 5-10 min, neutralized with HCl to pH 7 and the resultant precipitate was filtered off and recrystallized from DMF.

9-Hydroxy-8-methyl-12H-chromeno[3,2-a]indolizin-12-one (5.1e). Yellow solid; yield: 1.13 g (86 %); mp 218 °C. ¹H NMR (DMSO-d₆): δ=2.30 (s, 3H, CH₃), 7.10 (d, ³J_{HH}=8.4 Hz, 1H, H10), 7.30 (t, ³J_{HH}=7.6 Hz, 1H, H3), 7.70 (s, 1H, H6), 7.73 (t, ³J_{HH}=7.6 Hz, 1H, H2), 8.08 (d, ³J_{HH}=8.4 Hz, 1H, H11), 8.25 (d, ³J_{HH}=7.6 Hz, 1H, H1), 8.60 (d, ³J_{HH}=6.4 Hz, 1H, H4), 10.40 (s, 1H, OH). Anal. Calcd for C₁₆H₁₁NO₃: N, 5.28. Found: N, 5.09.

10-Ethyl-9-hydroxy-12H-chromeno[3,2-a]indolizin-12-one (5.2e). Yellow solid; yield: 1.00 g (72 %); mp 217 °C

¹H NMR (DMSO-d₆): δ=1.25 (t, ³J_{HH}=7.2 Hz, 3H, CH₃), 2.65 (q, ³J_{HH}=7.2 Hz, 2H, CH₂), 6.88 (s, 1H, H8), 7.35 (t, ³J_{HH}=7.6 Hz, 1H, H3), 7.73 (t, ³J_{HH}=7.6 Hz, 1H, H2), 7.80 (s, 1H, H6), 8.09 (s, 1H, H11), 8.25 (d, ³J_{HH}=8.4 Hz, 1H, H1), 8.59 (d, ³J_{HH}=6.4 Hz, 1H, H4), 10.41 (s, 1H, OH). Anal. Calcd for C₁₇H₁₃NO₃: N, 5.02. Found: N, 5.00.

9-Ethyl-10-methoxy-7H-chromeno[3',2':3,4]-pyrrolo[1,2-a]quinolin-7-one (6f). Method A. Product **6f** was obtained from compound **1.10f** (0.48 g, 1.5 mmol), pyridine (0.3 mL, 3.7 mmol) and chloroacetyl chloride (0.13 mL, 1.65 mmol) in CH₃CN (11 mL) according to a procedure for compound **4.1e**.

Method B. Product **6f** was obtained from compound **1.10f** (0.64 g, 2 mmol), pyridine (0.3 mL, 3.7 mmol) and chloroacetic anhydride (0.88 g, 10 mmol) in CH₃CN (10 mL). The reaction mixture was refluxed for 5-10 min, poured onto water (100 mL) and the resultant precipitate was filtered off and washed with EtOH. Yellow solid; yield: 0.27 g (52 %, method A), 0.5 g (74 %, method B); mp 301-302 °C. ¹H NMR (CDCl₃): δ=1.26 (t, ³J_{HH}=7.2 Hz, 3H, CH₃), 2.72 (q, ³J_{HH}=7.2 Hz, 2H, CH₂), 3.94 (s, 3H, CH₃O), 6.84 (s, 1H, H11), 7.47 (t, ³J_{HH}=7.6 Hz, 1H, H2), 7.51 (d, ³J_{HH}=8.4 Hz, 1H, H4), 7.65 (t, ³J_{HH}=7.6 Hz, 1H, H3), 7.82 (d, ³J_{HH}=7.6 Hz, 1H, H1), 7.88 (s, 1H, H13), 8.13 (s, 1H, H8), 7.96 (d, ³J_{HH}=8.8 Hz, 1H, H5), 8.37 (d, ³J_{HH}=8.8 Hz, 1H, H6). Anal. Calcd for C₂₂H₁₇NO₃: N, 4.08. Found: N, 4.01.

References

1. Казаков А.Л., Хиля В.П., Мережицкий В.В., Литкей Ю. Природные и модифицированные изофлавоноиды. Ростов-на-Дону, Издательство Ростовского университета, 1985, 184 с.
2. Kazakov A.L., Khilya V.P., Mezheritskii V.V., Litkei G. Natural and modified isoflavonoids. Rostov-on-the-Don, Rostovsk. Univ., 1985, 184 p. (in Russian).
3. Горбуленко Н.В., Хиля В.П. Укр. хим. журнал, 1994, 60(1), 79-91.
4. Gorbulyenko N.V., Khilya V.P. Ukrainskii khimicheskii zhurnal, 1994, 60(1), 79-91.
5. Frasinuk M.S., Khilya V.P. Chem. Heterocycl. Comp., 1999, 35(1), 3-22.
6. Cassella Farbwerke Mainkur A.-G. GB Pat. Appl. 1016088, 1966.
7. Shokol T.V., Gorbulyenko N.V., Khilya V.P. Chem. Heterocycl. Comp., 2012, 47(10), 1298-1299.
8. Shokol T.V., Gorbulyenko N.V., Turov A.V., Khilya V.P. Chem. Heterocycl. Comp., 2012, 48(8), 1181-1186.
9. Shokol T.V., Semenyuchenko V.V., Khilya V.P. Chem. Heterocycl. Comp., 2004, 40(12), 1588-1594.

Надійшла до редколегії 30.10.14

Т. Шокіл, канд. хім. наук, shokol_tv@univ.kiev.ua,
Н. Горбуленко, канд. хім. наук,
В. Хиля, д-р хім. наук, чл.-кор. НАН України
КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

ОСОБЛИВОСТІ РЕАКЦІЇ α-АЗАГЕТАРИЛ-2-ГІДРОКСИАЦЕТОФЕНОНІВ З ХЛОРАЦЕТИЛХЛОРИДОМ

Встановлено, що реакція α-азоліл-2-гідроксиацетофенонів з хлорацетилхлоридом в ацетонітрилі в присутності піридину приводить до 2-хлорметил-3-азолілхромонів, тоді як α-(2-піридил)- та α-(2-хіноліл)- похідні утворюють продукти внутрішньомолекулярної циклізації з анелюванням індолізинового або піролохінолінового циклу до хромонового ядра.

Ключові слова: ацилювання, внутрішньомолекулярна циклізація, α-азагетарил-2-гідроксиацетофеноны, 3-азоліл-2-хлорметил-7-гідрокси-4Н-хромен-4-они, 12Н-хромено[3,2-а]індолизин-12-они, 7Н-хромено[3',2':3,4]піроло[1,2-а]хінолін-7-они.

Т. Шокіл, канд. хім. наук, shokol_tv@univ.kiev.ua,
Н. Горбуленко, канд. хім. наук,
В. Хиля, д-р хім. наук, чл.-корр. НАН України
КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

ОСОБЕННОСТИ РЕАКЦИИ α-АЗАГЕТАРИЛ-2-ГИДРОКСИАЦЕТОФЕНОНОВ С ХЛОРАЦЕТИЛХЛОРИДОМ

Установлено, что реакция α-азоліл-2-гидроксиацетофенонов с хлорацетилхлоридом в ацетонитриле в присутствии пиридина приводит к 2-хлорметил-3-азолілхромонам, тогда как α-(2-пиридил)- и α-(2-хинолил)- производные образуют продукты внутримолекулярной циклизации с анелюванием индолизинового или пиролохинолинового цикла к хромоновому ядру.

Ключевые слова: ацилирование, внутримолекулярная циклизация, α-азагетарил-2-гидроксиацетофеноны, 3-азоліл-2-хлорметил-7-гидрокси-4Н-хромен-4-оны, 12Н-хромено[3,2-а]индолизин-12-оны, 7Н-хромено[3',2':3,4]пироло[1,2-а]хинолин-7-оны.

УДК 546.221.1

I. Kulai, PhD-Student, ihor.kulai@gmail.com
 Paul Sabatier University – Toulouse III, Toulouse, France
 Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv;
 S. Mazières, PhD
 Paul Sabatier University – Toulouse III, Toulouse, France;
 V. Kovtunenکو, Dr. Sci.,
 Z. Voitenko, Dr. Sci.
 Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

SYNTHESIS AND STRUCTURE CHARACTERIZATION OF (TRITOLYLSTANNYLTHIO)(TRIPHENYLSTANNYL)METHYL TRIPHENYLSTANNANECARBODITHIOATE

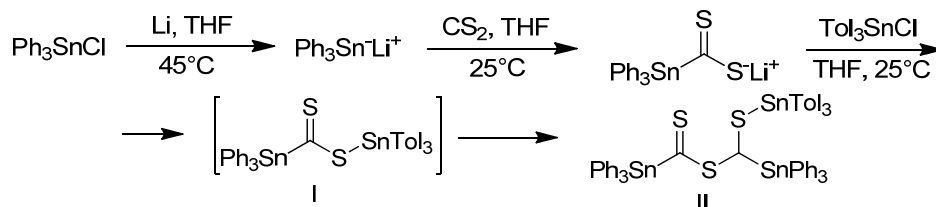
The title compound $\text{Ph}_3\text{SnCS}_2\text{CH}(\text{SSnTol}_3)\text{SnPh}_3$ has been isolated as major product after the attempted alkylation of lithium triphenylstannanecarbodithioate by tri(*p*-tolyl)tin chloride in THF as solvent and characterized by NMR spectroscopy and elemental analysis. The pink crystals of this compound have been grown from pentane/dichloromethane solution. The solid state structure has been established by X-ray crystallography analysis.

Keywords: organotin, thiocarbonyl, crystal structure, triphenylstannanecarbodithioate

Introduction. Molecules derived from organotin chemistry are extremely important from a biological standpoint and have a rich free-radical chemistry [1]. Recently, triarylstannanecarbodithioates have attracted our attention as potential reagents for free radical reduction [2] or as regulators in Radical Addition Fragmentation chain Transfer(RAFT) polymerization [3,4]. Only a limited number of stannanecarbodithioates are reported in the literature [5–11], and this class of compounds has not been studied to a great extent, with only four crystal structures determined so far [5,10,11]. In a recent study, we discussed the preparation and crystal structure of symmetrical triarylstannyl triarylstannanecarbodithioates with phenyl and *p*-tolyl aryl groups [11]. These structures reveal a strong non-bonded Sn-S interaction. Therefore we decided

to investigate this phenomenon further for non-symmetrical triarylstannyl triarylstannanecarbodithioates.

Herein, we describe an attempted synthesis of tri(*p*-tolyl)stannyl triphenylstannanecarbodithioate (I) according to a previously described method [11]. Lithium triphenylstannanecarbodithioate was prepared by interaction between triphenyltin lithium and carbon disulfide in dry THF. Alkylation of this salt with tri(*p*-tolyl)tin chloride afforded to isolate pink crystalline solid. Unexpectedly, the NMR spectra of isolated product did not correspond to those expected for the desired product. In particular, ^{119}Sn NMR showed the presence of three different signals. The actual structure (II) was definitively identified by X-ray diffraction measurements and confirmed by NMR experiments. The overall transformation is represented in Scheme 1:



Scheme 1. Synthetic pathway

The molecular structures of II and its central fragment are depicted in Figure 1a and b respectively. Selected bond lengths and bond angles are listed in Table 1.

The key parameters of the planar $\text{Sn}(1)\text{-CS}_2\text{-C}(2)$ fragment for the synthesized product and previously described triphenylstannylidithioformates are compared in

Table 2. Almost all the key lengths and angles are similar, except the slightly shortened $\text{C}(1)\text{-S}(1)$ double bond and $\text{S}(2)\text{-C}(2)$ single bond and the elongated single $\text{C}(1)\text{-S}(2)$ single bond. These changes can be explained by steric hindrance around the $\text{C}(2)$ center.

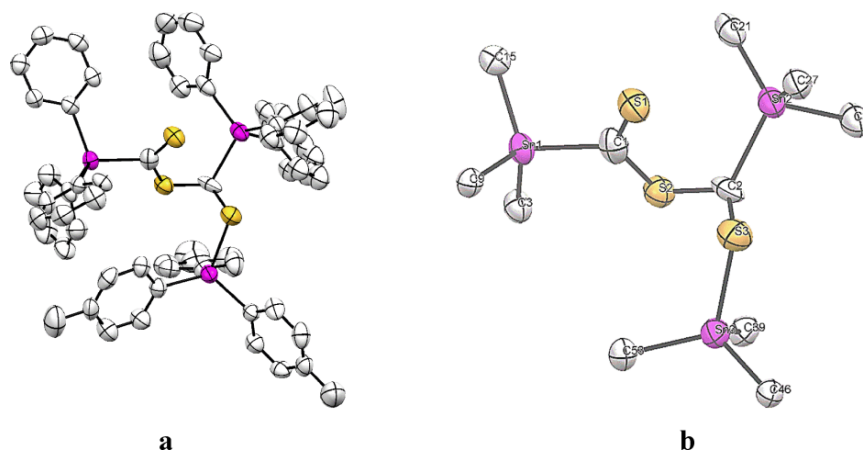


Fig. 1. (a) Molecular structure of II: Numeration and hydrogen atoms are omitted to clarify the view. (b) Structure of the central fragment: Atoms of the aromatic rings are omitted

Table 1

Selected bond lengths (Å) and bond angles (°)			
Bond	Distance, Å	Angle	Value, °
Sn(1)-C(1)	2.162(7)	Sn(1)-C(1)-S(1)	120.7(4)
C(1)-S(1)	1.591(8)	Sn(1)-C(1)-S(2)	112.8(4)
C(1)-S(2)	1.734(8)	S(1)-C(1)-S(2)	126.5(4)
S(2)-C(2)	1.688(8)	C(1)-S(2)-C(2)	107.6(3)
C(2)-Sn(2)	2.222(6)	S(2)-C(2)-Sn(2)	120.1(4)
C(2)-S(3)	1.949(8)	S(2)-C(2)-S(3)	113.4(4)
S(3)-Sn(3)	2.426(2)	Sn(2)-C(2)-S(3)	105.8(4)
		C(2)-S(3)-Sn(3)	98.2(2)

Table 2

Selected bond lengths (Å) and angles (°) from the Ph₃SnCS₂R structures:
R = Me[5], Bn[10], SnPh₃[11] and C(2) for the title compound.

	R = Me	R = Bn	R=SnPh ₃	R = C(2)
Sn(1)-C(1)	2.139(9)	2.181(4)	2.161(5)	2.162(7)
C(1)-S(1)	1.66(2)	1.629(4)	1.632(6)	1.591(8)
C(1)-S(2)	1.64(2)	1.695(4)	1.714(6)	1.734(8)
S(2)-R	1.79(5)	1.820(5)	2.530(2)	1.688(8)
Sn(1)-C(1)-S(2)	120.8(8)	122.0(2)	119.3(3)	120.7(4)
Sn-C1-S1	118.6(6)	112.3(2)	117.4(3)	112.8(4)
S1-C1-S2	121(1)	125.7(3)	123.3(3)	126.5(4)
C1-S1-R	105(2)	105.9(2)	99.9(2)	107.6(3)

While we do not have a complete mechanism for this transformation, we can assume that the principal step involves radical dimerization of the starting compound. The detailed investigation of this mechanism will be the subject of further investigation.

The ¹H NMR spectrum shows a characteristic deshielded signal for the Ph₃SnCHS₂ group with chemical shift of 5.12 ppm. The pronounced coupling into a pseudotriplet confirms the proximity of these protons to the tin (*J*_{Sn,H} = 37 – 45 Hz). The ¹¹⁹Sn{¹H} NMR gives three signals with chemical shifts characteristic of the triarylstannanecarbodithioate fragment (-192.3 ppm), triarylstannanedithioacetate (-133.0 ppm) and triarylstannylsulfide (-38.8 ppm) fragments. Definitive signal assignments were obtained using a ¹H-¹¹⁹Sn HMBC experiment.

In conclusion, we have identified a new and unexpected transformation of non-symmetrical triarylstannyl triarylstannanecarbodithioates, isolated the product of this transformation and fully characterized it with NMR spectroscopy and X-ray diffraction measurements. The mechanism of the transformation and chemical properties of the title product will form the subject of a future study.

Experimental section. Solvents were purified by conventional methods before use. Tri(*p*-tolyl)tin chloride was prepared according to the literature method [12]. Li wire (Aldrich, ≥98%), *N,N,N',N'*-Tetramethylethylenediamine (TMEDA, Aldrich, ≥99.5%), CS₂ (Aldrich, ≥99%) and triphenyltin chloride (Fluka, 95%) were used as received. All syntheses were carried out using standard Schlenk and high vacuum line techniques under an argon atmosphere. NMR spectra were recorded using a Bruker AMX 300 spectrometer at 298 K in CDCl₃. Chemical shifts are expressed in parts per million with residual solvent signals as internal reference (¹H NMR). The external chemical shift reference for ¹¹⁹Sn is Me₄Sn. Elemental analysis was performed on a Perkin Elmer 2400 series II CHNS/O elemental analyzer.

Synthetic procedure. A solution of triphenyltin chloride (1.16 g, 3 mmol) and TMEDA (0.5 mL, 3.33 mmol) in 10 mL of dry THF was stirred with Li wire (42 mg, 6 mmol) at 45 °C until it had totally dissolved. Then CS₂ (0.54 mL, 9 mmol) was added dropwise at 0 °C and stirred for 30 min at room temperature. The resulting brown-red solution was added dropwise to cooled solution of tri(*p*-tolyl)tin chloride (1.29 g, 3 mmol) in 10 mL of dry THF with vigorous stirring. The reaction mixture was stirred overnight at ambient

temperature, concentrated under reduced pressure and chromatographed over silica gel using first petroleum ether as eluent to remove impurities and then CH₂Cl₂ to collect the pink fraction. The product was crystallized from pentane-CH₂Cl₂. Yield: 0.95 g (52%). ¹H NMR (300.13 MHz, C₆D₆, 333K): δ = 7.65-7.4 (*m*, 6H, 2H-(4-CH₃C₆H₄)₃Sn), 7.43-7.19 (*m*, 30H, (C₆H₅)₃Sn), 7.06-6.98 (*m*, 6H, 3H-(4-CH₃C₆H₄)₃Sn), 5.12 (*s*, 1H, CH), 2.30 (*s*, 9H, (4-CH₃C₆H₄)₃Sn); ¹¹⁹Sn{¹H} NMR (98.2 MHz, C₆D₆, 333K, external Me₄Sn): δ = -192.3 (Ph₃SnCS₂), -133.0 (Ph₃SnCH), -38.8(*p*-Tol₃Sn). Anal. Calcd. (%) for C₅₉H₅₂S₃Sn₃: C, 58.40; H, 4.32; S, 7.93. Found (%): C, 58.52; H, 4.36; S, 7.84.

Crystal structure determination. Diffraction measurements of single crystals were made at 193(2) K on a Bruker-AXS SMART APEX II diffractometer equipped with a 30W air-cooled microfocus source, using MoK α radiation (λ = 0.71073 Å). Φ - and ω -scans were used. The data were integrated with SAINT, and an empirical absorption correction with SADABS was applied [13]. The structures were solved by direct methods (SHELXS-97) and refined using the least-squares method on *F*² [14]. All non-H atoms were refined with anisotropic displacement parameters. The H atoms were refined isotropically at calculated positions using a riding model.

Crystal data. C₅₉H₅₂S₃Sn₃, *M_r* = 1212.25, pink block, crystal size 0.18 mm x 0.16 mm x 0.08 mm, triclinic, space group P-1, *a* = 10.0018(5) Å, *b* = 13.0978(8) Å, *c* = 20.4583(12) Å, α = 87.130(3)°, β = 87.053(3)°, γ = 79.071(3)°, *V* = 2625.8(3) Å³, *T* = 193(2) K, *Z* = 2, ρ_{calc} = 1.533 g·cm⁻³, μ = 1.572 mm⁻¹ (for MoK α , λ = 0.71073 Å), absorption correction: semi-empirical from equivalents, *F*(000) = 1206, *T*_{min} = 0.7651, *T*_{max} = 0.8864, 50057 reflections measured, 10698 unique (*R*_{int} = 0.0608), θ range 2.94° to 26.37°, data = 10698, parameters = 620, restraints = 213, the final *R* = 0.0547, *wR*² = 0.1292 (*I* > 2 σ (*I*)), Goodness-of-fit on *F*² = 1.035, ($\Delta\rho_{\text{max}}$) = 3.0033 and ($\Delta\rho_{\text{min}}$) = -1.561 e Å⁻³.

Acknowledgements: The "Groupement Franco-Ukrainien en Chimie Moléculaire" GDRI and the Embassy of France in Kyiv are gratefully acknowledged for financial support. The authors also thank Dr. Simon Harrison and Dr. Oleksii Brusylovets for fruitful discussions, Nathalie Saffon for the single-crystal X-ray diffraction measurements and Caroline Toppan for scientific and technical support of the NMR studies.

References

1. Davies A. G. Organotin Chemistry. Wiley-VCH, Weinheim, 2004. 426 p.
2. Boivin J., Camara J., Zard S. J. Am. Chem. Soc., 1992, 114(20), 7909–7910.
3. Moad G., Rizzardo E., Thang S.H. Aust. J. Chem., 2012, 65(8), 985–1076.
4. Geagea R., Ladeira S., Mazieres S., Destarac M. Chem. Eur. J., 2011, 17(13), 3718–3725.
5. Kunze U., Bolz P.-R., Winter W. Chem. Ber., 1981, 114(8), 2744–2753.
6. Kunze U., Bolz P.-R. Z. Anorg. Allg. Chem., 1983, 498(3), 41–49.
7. Kunze U., Bolz P.-R. Z. Anorg. Allg. Chem., 1983, 498(3), 50–56.
8. Carr S.W., Colton R., Dakternieks D., Hoskins B.F., Steen R.J. Inorg. Chem., 1983, 22(25), 3700–3706.
9. Kunze U., Tischer R. Chem. Ber., 1987, 120(7), 1099–1104.
10. Hiller W., Kunze U., Tischer R. Inorg. Chim. Acta, 1987, 133(1), 51–55.
11. Kulai I., Brusylovets O., Saffon N., Voitenko Z., Mazières S., Destarac M. French-Ukrainian Journal of Chemistry, 2015, 3(1), 53–59.
12. Kocheschkow K.A., Nadi M.M., Aleksandrov A.P. Chem. Ber., 1934, 67(8), 1348–1349.
13. SADABS, Program for data correction, Bruker – AXS.
14. Scheldrick G.M. Acta Cryst., 2008, A64(1), 112–122.

Надійшла до редколегії 29.05.15

I. Кулай, асп., ihor.kulai@gmail.com
 Університет Поля Сабатьє – Тулуза III, Тулуза, Франція
 Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ;
 С. Мазьєр, д-р філософії
 Університет Поля Сабатьє – Тулуза III, Тулуза, Франція;
 В. Ковтуненко, д-р хім. наук,
 З. Войтенко, д-р хім. наук
 Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ

СИНТЕЗ І СТРУКТУРНА ХАРАКТЕРИЗАЦІЯ (ТРИТОЛІЛСТАНИЛТІО)(ТРИФЕНІЛСТАНИЛ)МЕТИЛ ТРИФЕНІЛСТАНАНКАРБОДИТІОАТУ

(Тритолілстанілітїо)(трифенілстаніліл)метил трифенілстананкарбодитіоат був ізольований, в якості головного продукту, при спробі алкілювання трифенілсананкарбодитіоату літієм хлоридом тритолілола в тетрагідрофурані, і охарактеризований за допомогою ЯМР спектроскопії та елементного аналізу. Рожеві кристали отриманої сполуки було вирошено з розчину в суміші пентану та дихлорометана. Кристалічна структура була встановлена за допомогою рентгеноструктурного аналізу.

Ключові слова: стануморганічний, тіокарбоніл, кристалічна структура, трифенілстананкарбодитіоат

И. Кулай, асп., ihor.kulai@gmail.com
 Университет Поля Сабатье – Тулуза III, Тулуза, Франция
 Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Киев;
 С. Мазьер, д-р философии
 Университет Поля Сабатье – Тулуза III, Тулуза, Франция;
 В. Ковтуненко, д-р хим. наук,
 З. Войтенко, д-р хим. наук
 Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Киев

СИНТЕЗ И СТРУКТУРНАЯ ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ (ТРИТОЛИЛСТАНИЛТИО)(ТРИФЕНИЛСТАНИЛ)МЕТИЛ ТРИФЕНИЛСТАНАНКАРБОДИТІОАТА

(Тритолілстанілітїо)(трифенілстаніліл)метил трифенілстананкарбодитіоат был изолирован, в качестве главного продукта, при попытке алкилирования трифенілсананкарбодитіоата лития хлоридом тритолілола в ТГФ, и охарактеризован при помощи ЯМР спектроскопии и элементного анализа. Розовые кристаллы полученного вещества были выращены из раствора в смеси пентана и дихлорометана. Кристаллическая структура была установлена с помощью рентгеноструктурного анализа.

Ключевые слова: стануморганический, тиокарбонил, кристаллическая структура, трифенілстананкарбодитіоат

УДК 547.759.4

S. Krykun, PhD Student, krykun.serhii@gmail.com,
 O. Korshunova, student,
 I. Levkov, PhD,
 T. Yegorova, PhD,
 Z. Voitenko, Dr. Sci.
 Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

SYNTHESIS OF NEW *BIS*-MICHAEL ADDUCTS AND REARRANGED MICHAEL-DIELS-ALDER ADDUCTS OF THE SECOND TYPE BY REACTION OF 1-AMINOISOINDOLE WITH FUNCTIONALIZED MALEIMIDES

Optimal method for synthesis of the corresponding maleimides found. Six maleimides with necessary aliphatic chains, ester fragments and aminoacid residues were obtained. By the reaction of functionalized maleimides with 1-aminoisoindole new bis-Michael adducts were acquired. Through interaction of the bis-Michael adducts with acetylacetone in the acetic acid, saturated with hydrogen chloride, new rearranged adducts of the second type were obtained. Structure of all compounds was proved by spectral data.

Keywords: synthesis, Michael reaction, Diels-Alder reaction, cycloaddition, 1-aminoisoindole, functionalized maleimides.

Introduction. Until recently, chemistry of isoindole could be divided into two almost independent sections: 1) isoindoles with isoindole major tautomer form, main reaction is [4+2] cycloaddition; 2) isoindoles with isoindoline tautomer form and thus don't have o-quinoid structure and should not participate in [4+2] cycloaddition [1, 2, 3]. Reaction of [4+2] cycloaddition was methodically studied in our scientific group, among other results we discovered three new rearrangements, each is unique method of synthesis of the rearranged Michael-Diels-Alder adducts of the first [4], second [5] and third [6] type for condensed isoindoles. Also it was shown that some condensed isoindoles can give adducts of the first and of

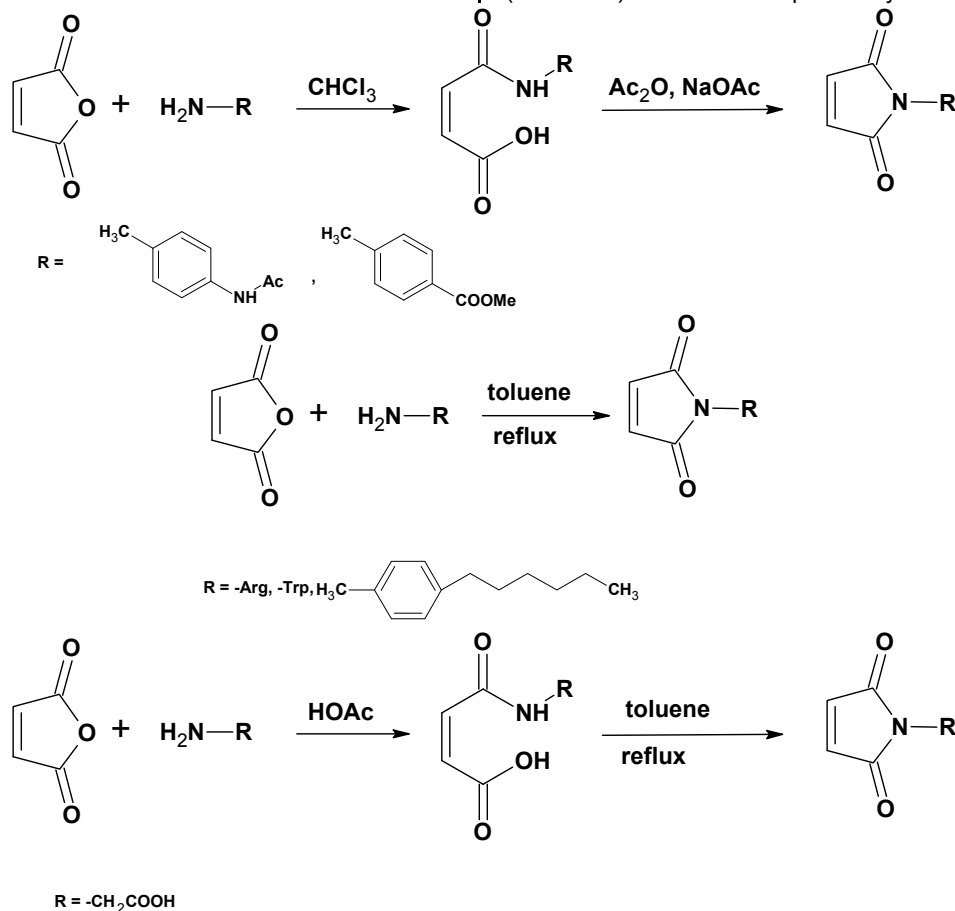
the third type [7]. The last scientific experiments of our group proved Curtin-Hammett principle for the reactivity of 1-aminoisoindole [8]. For it Michael *bis*-adducts were obtained with 1:2 composition and reaction mechanism was proved. Also was shown that 1-aminoisoindole, as well as pirimidoisoindole, can form rearranged adducts of the second type [8, 9].

Goal of this work is study of the possibility for directed synthesis of compounds with preset properties on the example of 1-aminoisoindole by the introduction of aliphatic chains and aminoacid residues into corresponding 1:2 *bis*-Michael adducts and rearranged adducts of the second type. This is important from both theoretical and practical

approaches. Cycloaddition is currently the only known method for the obtaining of the rearranged adducts of the second type, which possess interesting fluorescent properties and therefore are promising fluorescent markers for biological compounds [5, 8]. In addition, pyrrolidin-2,5-dione fragment creates possibility of the application in the drug design [10, 11]. Realization of above-mentioned tasks

required deliberate synthesis of corresponding maleimides with aliphatic chains and aminoacid residues.

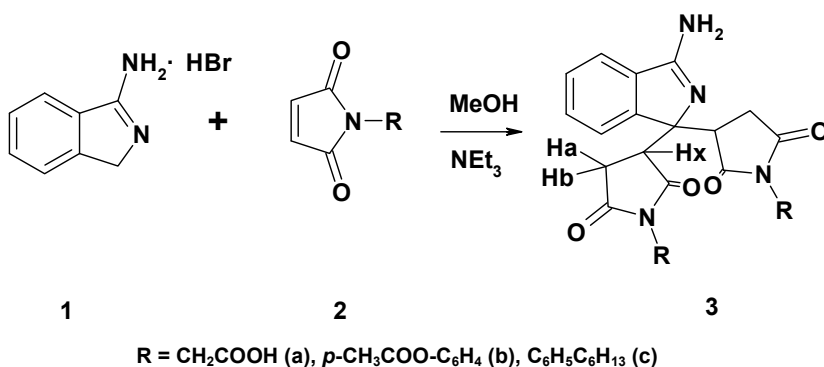
Results and discussion. Thoroughful analysis of literature data gave possibility to find most adequate synthetic approach for corresponding maleimides [12, 13]. In this way, six maleimides with aliphatic chains, ester fragments and aminoacid residues were obtained (scheme 1). Structure was proved by ^1H -NMR.



Scheme 1

On the second stage, we conducted reaction of 1-aminoisoindole with above-mentioned maleimides. Reaction between 1-aminoisoindole bromide **1** and maleimides **2** was

performed with 1:2 ratio in the methanol in the presence of trimethylamine at r.t. (25 °C). Corresponding 1:2 *bis*-Michael adducts **3** were obtained (scheme 2).



Scheme 2

The yields strongly vary depending on the substituent R. Aromatic fragments demonstrated the best results. In case of some maleimides, final product was not obtained at all.

Structure of 1:2 *bis*-Michael adducts was proved by the casual ^1H NMR. Main characteristic aspects here are two succinic fragments, linked through C3 atom of the 1-aminoisoindole fragment. Succinimide protons are at 1.2-1.4 (J = 6.0, 18.8 Hz); 2.4-2.8 (9.2, 18.8 Hz) and 4.6-4.8 (6.0,

9.2 Hz) for protons H_a , H_b and H_c , respectively. For comparison, for rearranged adducts of the second type characteristic signals of protons in succinimide are at 2.8-3.4 (J = 7.2, 17.6 Hz; J = 9.2, 17.6 Hz) and 5.2-5.4 (7.2, 9.2 Hz). At 7-7.8 ppm we have signals for the aromatic isoindole protons and at 6.59 ppm we have signals from the amino group [14].

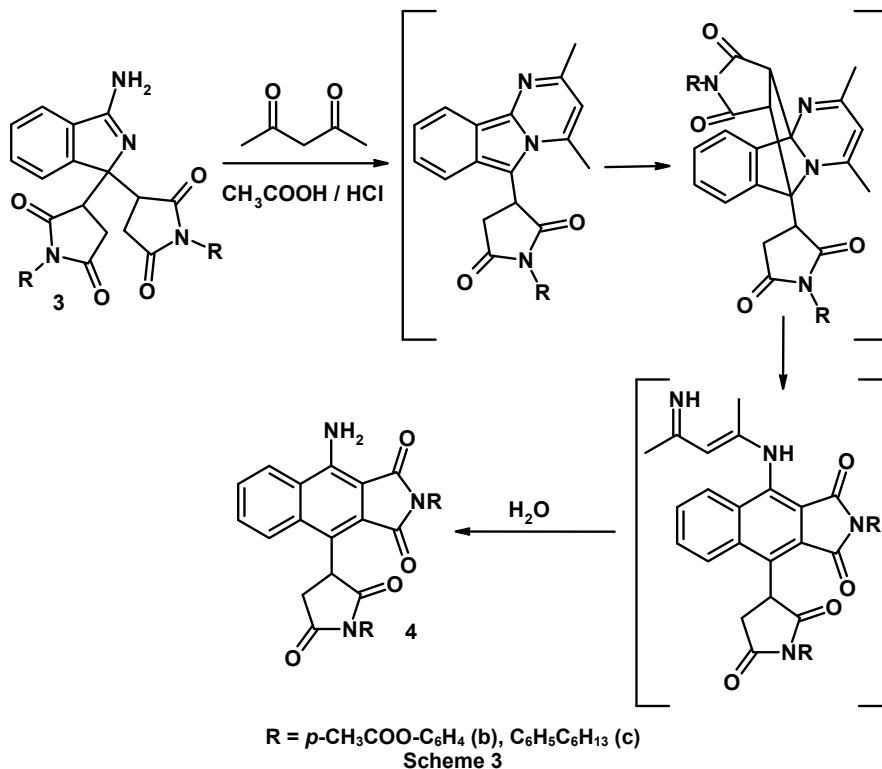
Most probable that formation of *bis*-Michael adducts undergoes no through Michael addition, but via Diels-Alder

reaction, similar to our other work [8]. In favor of this, reaction of 1-aminoisoindole with 3-methyl-N-phenylmaleimide was unsuccessful. This can be easily explained by steric hindrance, which would disable synchronous [4+2] cycloaddition.

Next step of our work has been synthesis of the corresponding adducts of the second type. Our group has established that treatment of *bis*-Michael adducts **3** with acetylacetone in the acetic acid saturated with hydrogen chloride leads to the precipitation of the corresponding

adduct of the second type. By this approach we obtained 2 new rearranged adducts of the second type (scheme 3).

Reaction goes in this manner: first goes condensation of the 1-aminoisoindole fragment with acetylacetone with formation of pyrimidine ring and cleavage one maleimide fragment. Then maleimide reacts again by Diels-Alder cycloaddition with further rearrangement and cleavage of the corresponding fragment. Cleavage of the maleimide was proved by its presence on the TLC of the reaction mixture.



Structure of the corresponding adducts of the second type was proved by spectral data.

Conclusions. Optimal method for synthesis of the corresponding maleimides found. Six maleimides with necessary aliphatic chains, ester fragments and aminoacid residues were obtained. By the reaction of functionalized maleimides with 1-aminoisoindole new *bis*-Michael adducts were acquired. Through interaction of the *bis*-Michael adducts with acetylacetone in the acetic acid, saturated with hydrogen chloride, new rearranged adducts of the second type were obtained. Structure of all compounds was proved by spectral data.

Experimental part. Maleimides were obtained by the method, described in [12,13]. Melting points were measured on the Tile apparatus. ¹H NMR spectra were made with Varian UNITYplus 400 (400 MHz). Internal standard TMS, chemical shifts in ppm, J in Hz.

1.1-bis-(*R*-pyrrolidine-2,5-dione)-3-amino-1*H*-isoindole **3** (R = CH₂COOH (a), *p*-CH₃COO-C₆H₄ (b), *p*-C₆H₁₃-C₆H₄ (c)): dissolve 2 mmol of 1-aminoisoindole hydrobromide and 4.2 mmol of corresponding maleimide in the 5 ml of absolute methanol under heating. Then add 1 ml of triethylamine and close flask tightly. After some time white lamellar crystals, begin to precipitate. Resulting precipitate is filtered and washed with methanol. Solution may be left for some more time till color is changed from dark-red to the brown. Then additional precipitate is again filtrated and washed with methanol.

(a) Yield 30%. ¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆ + CCl₄) δ: 1.37 (dd, J = 6.0, 18.8 Hz, 2H), 2.72 (dd, J = 9.2, 18.8 Hz,

1H), 3.93 (d, J = 3.2, 6 Hz, 4H), 4.64 (dd, J = 6.0, 9.2 Hz, 1H), 4.82 (dd, J = 6.0, 9.2 Hz, 1H), 7.63 (t, J = 3.0, 1.2 Hz, 1H), 7.73 (t, J = 1.2, 7.6 Hz, 1H), 7.75 (s, NH₂), 7.71 (d, J = 3.0, 1.2 Hz, 2H).

(b) Yield 50%. ¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆ + CCl₄) δ: 1.25 (d, J = 3.0, 16 Hz, 1H), 1.34 (d, J = 3.0, 16 Hz, 1H), 2.71 (dd, J = 3, 18.8 Hz, 1H), 3.9 (s, 6H), 4.62 (dd, J = 6.0, 9.2 Hz, 2H), 4.78 (dd, J = 6.0, 9.2 Hz, 2H), 6.94 (s, NH₂), 7.29 (dd, J = 2.0, 8.4 Hz, 2H), 7.34 (d, J = 2.0, 8.4 Hz, 2H), 7.49 (d, J = 2.0, 8.4 Hz, 2H), 7.49 (t, J = 3.0, 8.4 Hz, 1H), 7.51 (t, J = 3.0, 8.4 Hz, 1H), 7.9 (d, J = 1.8, 7.2 Hz, 1H), 8.08 (d, J = 1.5, 6 Hz, 2H), 8.08 (d, J = 3.0, 11 Hz, 2H).

(c) Yield 60%. ¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆ + CCl₄) δ: 0.92 (c, 6H), 1.20 (d, J = 3.0, 16 Hz, 1H), 1.35 (t, J = 2.0, 16 Hz, 1H), 1.45 (dd, J = 3, 18.8 Hz, 1H), 1.76 (dd, J = 3.0, 16 Hz, 1H), 2.32 (dd, J = 6.0, 9.2 Hz, 2H), 2.62 (dd, J = 6.0, 9.2 Hz, 2H), 3.97 (dd, J = 6.0, 9.2 Hz, 4H), 4.58 (dd, J = 6.0, 9.2 Hz, 1H), 4.77 (dd, J = 6.0, 9.2 Hz, 1H), 6.89-7.03 (m, 9H), 7.18 (d, J = 2.0, 16.8 Hz, 2H), 7.31 (d, J = 1.8, 14.4 Hz, 1H), 7.45-7.50 (m, 2H).

4-amino-9-(2,5-dioxotetrahydro-1*R*-3-pyrrolidyl)-2,3-dihydro-1*R*-benzo[*f*]isoindolo-1,3-dione **4:** 1 g 1,1-bis-(*R*-pyrrolidine-2,5-dione)-3-amino-1*H*-isoindole and 1.5 ml acetylacetone in 5 ml acetic acid, saturated with hydrogen chloride, boiled for 15 hr. After cooling to the r.t. precipitate is filtrated and washed with methanol. Product forms with 100% purity.

(b) Yield 77%. mp = 273 °C. ¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆) δ: 2.88 (dd, J = 7.2, 17.6 Hz, 1H), 2.95 (dd, J = 9.2, 17.6 Hz, 1H), 3.34 (dd, J = 7.2, 9.2 Hz, 1H), 3.90 (s,

6H), 5.39 (dd, $J = 9.2$, 17.6 Hz, 1H), 6.94 (t, $J = 7.2$, 9.2 Hz, 2H), 7.31-7.53 (m, 7H), 7.91-8.01 (m, 5H).

(c) Yield 40%. mp = 265 °C. ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 2.04 (s, 6H), 3.01-3.24 (m, 4H) 3.58-3.74 (m, 2H), 4.15-4.23 (m, 2H), 4.86-5.08 (m, 2H), 7.27-8.11 (m, 26H), 10.16 (d, $J = 1.8$, 14.4 Hz, 1H).

Acknowledgements. We are greatfull to the State Fund for Fundamental Researches (ref. F33/25-2013) for financial support.

References

1. Бабичев Ф. С., Ковтуненко В. А. Химия изоиндола. К.: Наукова думка, 1983, 280 с.
2. Babichev F. S., Kovtunen V. A. Chemistry of isoindole. Kiev, Naukova dumka, 1983, 280 p. (in Russian)
3. Kovtunen V.A., Voitenko Z.V. Russ. Chem. Rev., 1994, 63, 997–1018.
4. Speck K. J. Org. Chem., 2013, 9, 2048–2078.
5. Voitenko Z.V., Samoilenko V.P., Kovtunen V.A., Gurkevich V.Yu., Tytilin A.K., Shcherbakov M.V., Shishkin O.V. Chem. Heterocycl. Comp., 1999, 35, 600-607.
6. Voitenko Z.V., Pokholenko O.A., Ilkun O.T., Mazières M.R., Wolf J.G. Comptes Rendus Chimie, 2006, 9, 1482-1487.

6. Voitenko Z.V., Pokholenko O.A., Chkarov O.O., Shishkin O.V., Shishkina S.V., Dall'ava A., Vedrenne M., Sanches M. Eur. J. Org. Chem., 2001, 7, 1401–1405.
7. Korolev O., Yegorova T., Levkov I., Malysky V., Shishkin O., Zubatyuk R., Palamarchuk G., Vedrenne M., Baltas M., Voitenko Z. J. Mol. Struct., 2015, 1084, 177–181.
8. Levkov I.V., Turov O.V., Shishkin O.V., Shishkina S.V., Voitenko Z.V. Tetrahedron, 2010, 2, 508–512.
9. Levkov I.V., Voitenko Z.V., Zaporozhets O.A., Linnik R.P., Shishkin O.V., Shishkina S.V. J. Chem. Res., 2011, 4, 209–213.
10. Matviuk T., Mori G., Lherbet C., Rodriguez F., Pasca M.R., Gorichko M., Guidetti B., Voitenko Z., Baltas M. Eur. J. Med. Chem., 2014, 71, 46–52.
11. Matviuk T., Rodriguez F., Saffon N., Mallet-Ladeira S., Gorichko M., De Jesus Lopes Ribeiro A.L., Pasca M.R., Lherbet C., Voitenko Z., Baltas M. Eur. J. Med. Chem., 2013, 70, 37–48.
12. Fruk L., Graham D. Heterocycles, 2003, 2305–2313.
13. Bansodea T.N., Shelke J.V., Dongre V.G. Eur. J. Med. Chem., 2009, 44, 5094–5098.
14. Крикун С., Сгорова Т., Левков І., Войтенко З. Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка. Хімія, 2013, 1(49), 58–61.
15. Krykun S., Yegorova T., Levkov I., Voitenko Z. Visnyk Kyivskoho natsional'nogo universytetu imeni Tarasa Shevchenka. Khimii, 2013, 1(49), 58–61.

Надійшла до редколегії 30.04.15

С. Крикун, асп., krykun.serhii@gmail.com,

О. Коршунова, студ.,

І. Левков, канд. хім. наук,

Т. Сгорова, канд. хім. наук,

З. Войтенко, д-р хім. наук

КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

СИНТЕЗ НОВИХ БІС-АДДУКТІВ МІХАЕЛЯ ТА ПЕРЕГРУПОВАНИХ АДДУКТІВ МІХАЕЛЯ-ДІЛЬСА-АЛЬДЕРА ДРУГОГО ТИПУ У РЕАКЦІЇ 1-АМІНОІЗОІНДОЛУ З ФУНКЦІОНАЛІЗОВАНИМИ МАЛЕЇНІМІДАМИ

Досліджено можливості направленої синтезу сполук із заданими властивостями на прикладі реакцій 1-аміноізоіндола з функціоналізованими малейнімідами. Таким чином були введені аліфатичні ланцюги та залишки амінокислот до складу відповідних біс-аддуктів Міхаеля складу 1:2 та перегрупованих аддуктів другого типу. Детальний аналіз літературних даних дозволив знайти оптимальні методики для синтезу відповідних малейнімідів, за якими було синтезовано шість малейнімідів з необхідними аліфатичними ланцюгами, ефірними залишками та залишками амінокислот, будову яких доведено за допомогою спектрів ^1H ЯМР. При взаємодії броміду 1-аміноізоіндола з малейнімідами були одержані три відповідні нові біс-адукти Міхаеля складу 1:2, будову яких доведено за допомогою спектрів ^1H ЯМР. Спектри ^1H ЯМР отриманих сполук відповідають формулі, у якій два сукциніламідних фрагмента пов'язані з відповідним атомом Карбону 1-аміноізоіндольного фрагменту. Шляхом взаємодії біс-аддукту Міхаеля з ацетилацетоном у оцтовій кислоті, насичений хлороводнем, було синтезовано два нових перегрупованих аддуктів другого типу. Реакція відбувається таким чином: спочатку проходить конденсація 1-аміноізоіндольного фрагменту з ацетилацетоном з утворенням піримідинового кільця та відщепленням малейніміду, потім малейнімід знов приєднується за Дільсом-Альдером і відбувається перегруповання з відщепленням відповідного фрагменту. Факт відщеплення-приєднання малейніміду був доведений фіксацією малейніміду в реакційній суміші за допомогою ТШХ. Будову синтезованих сполук було доведено за допомогою спектрів ^1H ЯМР, які відповідають критеріям, встановленим раніше для спектрів перегрупованих аддуктів другого типу.

Ключові слова: синтез, реакція Міхаеля, реакція Дільса-Альдера, циклоприєднання, 1-аміноізоіндол, функціоналізовані малейніміди.

С. Крикун, асп., krykun.serhii@gmail.com,

А. Коршунова, студ.,

І. Левков, канд. хім. наук,

Т. Егорова, канд. хім. наук,

З. Войтенко, д-р хім. наук

КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

СИНТЕЗ НОВЫХ БИС-АДДУКТОВ МИХАЭЛЯ И ПЕРЕГРУППИРОВАННЫХ АДДУКТОВ МИХАЭЛЯ-ДИЛЬСА-АЛЬДЕРА ВТОРОГО ТИПА В РЕАКЦИИ 1-АМИНОИЗОИНДОЛА С ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫМИ МАЛЕИНИМИДАМИ

Исследовано возможности направленного синтеза соединений с заданными свойствами на примере реакций 1-аминоизоиндола с функционализированными малейнимидами. Таким образом были введены алифатические цепочки и остатки аминокислот в состав соответствующих бис-аддуктов Михаэля состава 1:2 и перегруппированных аддуктов второго типа. Тщательный анализ литературных данных позволил найти оптимальные методики для синтеза соответствующих малейнимидов, по которым было синтезировано шесть малейнимидов с необходимыми алифатическими цепочками, эфирными остатками и остатками аминокислот, строение которых было доказано с помощью спектров ^1H ЯМР. Спектры ^1H ЯМР полученных соединений отвечают формуле, в которой два сукцинилиамидных фрагмента связаны с соответствующим атомом углерода 1-аминоизоиндольного фрагмента. Путем взаимодействия бис-аддукта Михаэля с ацетилацетоном в уксусной кислоте, насыщенной хлороводородом, было синтезировано два новых перегруппированных аддукта второго типа. Реакция происходит таким образом: вначале проходит конденсация 1-аминоизоиндольного фрагмента с ацетилацетоном с образованием пиридинового кольца и отщеплением малейнимиды, затем малейнимид вновь присоединяется по Дильсу-Альдеру и происходит перегруппировка с отщеплением соответствующего фрагмента. Факт присоединения-отщепления малейнимиды был доказан фиксацией малейнимиды в реакционной смеси с помощью ТСХ. Строение синтезированных соединений было доказано с помощью спектров ^1H ЯМР, которые отвечают критериям, установленным ранее для спектров перегруппированных аддуктов второго типа.

Ключевые слова: синтез, реакция Михаэля, реакция Дильса-Альдера, циклоприсоединение, 1-аминоизоиндол, функционализированные малейнимиды.

УДК 678.621.315.772.93

Г. Козел, асп.,
Ю. Гетьманчук, д-р хім. наук,
Л. Куницька, канд. хім. наук, larisa_kunitskaya@ukr.net,
В. Павлов, пров. інж.,
М. Чуприна, канд. фіз.-мат. наук,
М. Давиденко, д-р фіз.-мат. наук
КНУ імені Тараса Шевченка

РОЗГАЛУЖЕНІ КАРБАЗОЛІЛВІСНІ ОЛІГОМЕРИ ДЛЯ ЗАПИСУ ОПТИЧНОЇ ІНФОРМАЦІЇ

Отримані нові олігомери радіальної структури молекул. Досліджені фотофізичні та інформаційні властивості фототермопластичних голографічних реєструючих середовищ на основі плівкових композитів нових соолігомерів у порівнянні з олігомером лінійної структури молекул. Встановлено, що при використанні олігомерів розгалуженої структури молекул у складі голографічних реєструючих середовищ зростає дифракційна ефективність записаних голограм.

Ключові слова: карбазолілемісні олігомери лінійної і радіальної будови, фототермопластичні властивості, фотопроектність, голографічні середовища.

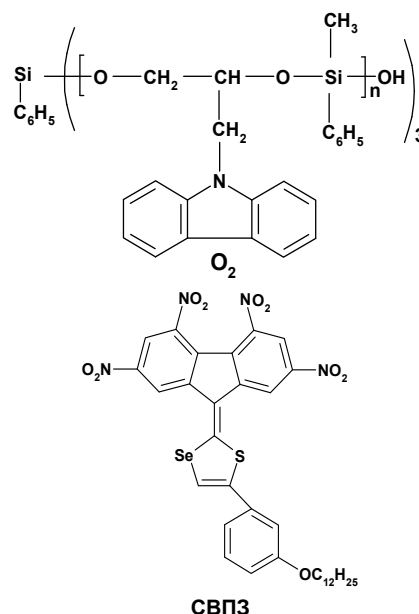
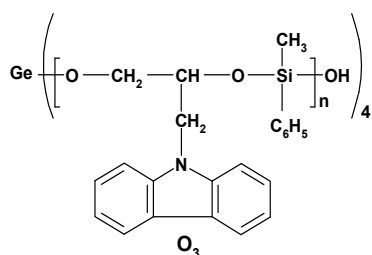
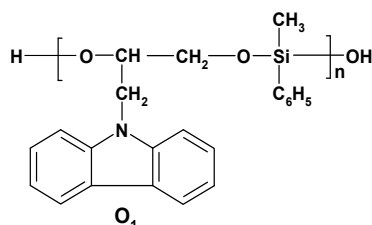
Вступ. Олігомери – один з найбільш перспективних і в той же час мало досліджений клас високомолекулярних сполук. Якщо донедавна перевага віддавалась лише реакційноздатним олігомерам, що використовуються як проміжні продукти при синтезі полімерів, то в останні часи набувають переваги олігомери не реакційноздатні, які мають самостійне використання. Зацікавленість цим класом сполук, зокрема олігомерами з властивостями фотопровідників та композитами на їх основі (ОК), викликана в багатьох випадках потребами фототермопластичного способу запису інформації (ФТП) [1-4].

Відомо, що в якості інформаційних середовищ, а саме електрографічних і голографічних, широко використовуються ОК на основі карбазолілвісних олігомерів [4-6]. Для одержання високочутливих голографічних реєструючих середовищ (ГРС) більшість дослідників йшли шляхом пластифікації полівінілкарбазола, або його похідних. Роботи, що проводилися на кафедрі хімії високомолекулярних сполук Київського національного університету імені Тараса Шевченка, дозволили знайти принципово новий підхід до синтезу основи ОК для ГРС та створити новий клас олігомерних сполук – гетероланцюгові олігомерні фотонапівпровідники. Однією з найважливіших концепцій цього підходу було припущення, що в фоточутливості ОК для ГРС, яка обумовлюється великим електричним опором в темноті, високою фотопровідністю та реологічними характеристиками, останні мають домінуюче значення. Таким чином, в'язкість, поверхневе натягіння, температура крихкості, енергія активації в'язкої плинності стають головними

факторами, що визначають фоточутливість олігомерної плівки. Виявилось, що цими факторами можливо ефективно керувати, змінюючи структуру молекули олігомерного фотонапівпровідника, температуру розм'якшення та в'язкість якого будуть тим нижче, чим менше довжина його головного ланцюга і більше відстань між громіздкими карбазольними замісниками. Так з'явилися лінійні гетероланцюгові карбазолілвісні олігомери, які мали в основному ланцюзі гетероатоми-шарніри: N, O, Si. Наявність гетероатомів підвищило гнучкість ланцюга за рахунок збільшення кількості дозволених конформацій окремих ланок. Це в свою чергу дозволило зменшити температуру розм'якшення олігомерів та збільшити еластичність олігомерних плівок. Наступні експериментальні дослідження показали, що не тільки відстань між карбазольними замісниками та введення гетероатомів в основний ланцюг підвищує фоточутливість ГРС. Ефективним способом її збільшення може бути і сама форма молекули олігомера.

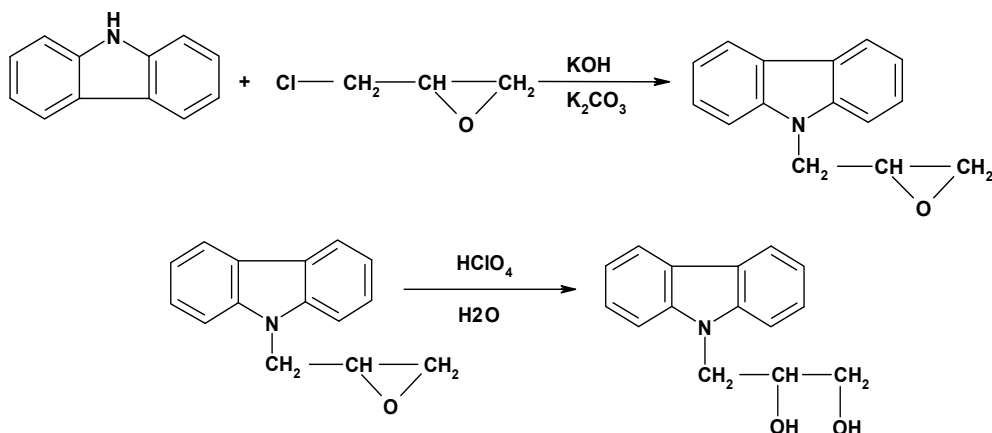
В даній роботі ми вирішили поєднати принципи взаємовідстані карбазольних фрагментів та розгалуженість в одній ланці олігомера і перейшли до карболанцюгових олігомерів, що містять по 2, або 3 карбазольних фрагмента на ланку, які є досить віддаленні один від одного, та розгалужені за рахунок силоксанових зв'язків від центрального атома кремнію або германію.

Експериментальна частина. В якості фотопровідної основи ОК використані оліго[3-(N-карбазоліл)-1,2 пропілен]метилфенілсилоксан (O₁) лінійної будови і два олігомера (O₂, O₃) радіальної будови.



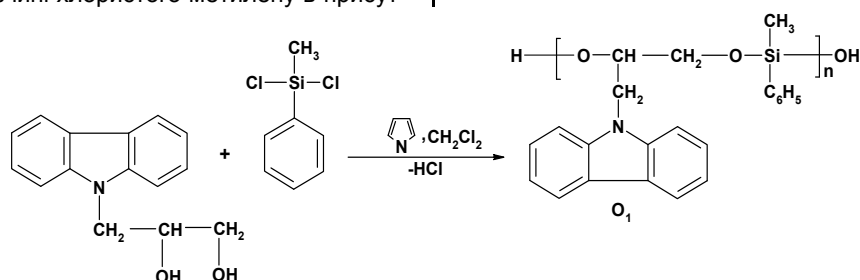
Як сенсibilізатор фотопровідності плівок ОК використовували сполуку з внутрішньомолекулярним переносом заряду (СВПЗ). Така речовина і їй подібні характеризуються досить великою екстинкцією у видимому діапазоні світла, властивістю до ефективної фотогенерації носіїв заряду і пластифікуючими властивостями плівок ОК для ГРС [7].

Для синтезу O_1 використовували 3-(N-карбазоліл)-пропандіол-1,2 (КПД) одержаний гідролізом гліцидилкарбазолу, який в свою чергу отримували за наведеною нижче схемою:

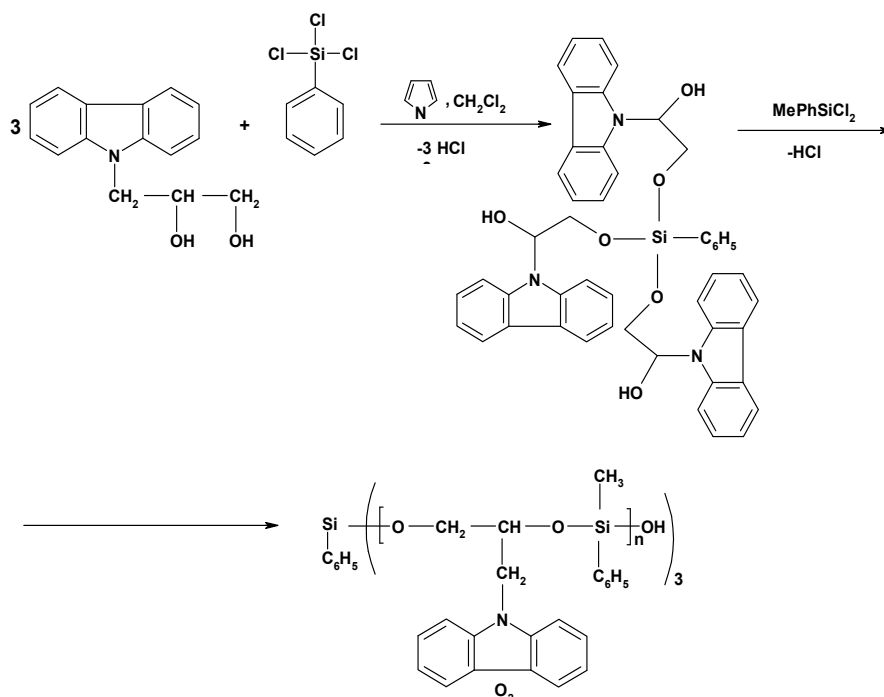


Реакцією поліконденсації КПД з метилфенілдиохлорсиланом (МФДХС) був синтезований лінійний O_1 . Синтез проводили в розчині хлористого метилена в присут-

ності піридину для зв'язування хлористого водню. Схема синтезу наведена нижче:



Використовуючи фенілтрихлорсилан в якості агента розгалуження та КПД ми одержали радіальний карбазолілвмісний олігосилоксан O_2 за схемою:

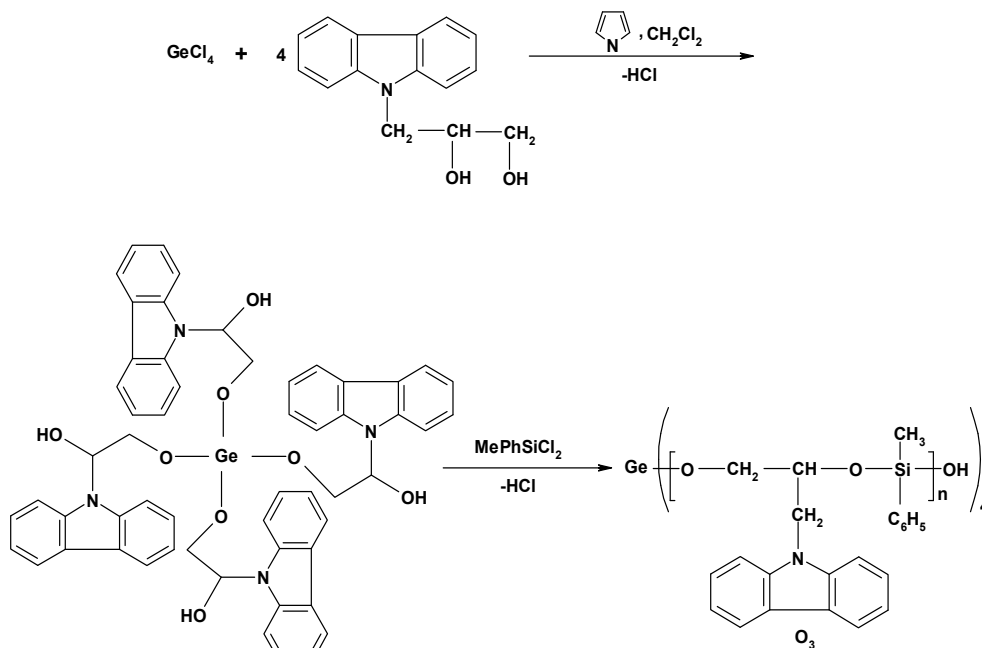


Синтез проводили в розчині хлористого метилена та піридину по стадійно. Спочатку до охолодженого розчину КПД в суміші хлористий метилен/піридин додавали по краплям розраховану кількість трихлорсилану. Подальше почергове додавання до реакційної суміші

МФДХС та КПД приводило до росту трьох променів O_2 . Одержаний продукт являв собою білий аморфний порошок з температурою розм'якшення 63-70 °С, розчинний у багатьох органічних розчинниках.

За аналогічною схемою, але з використанням GeCl_4 , був одержаний радіальний карбазоліпвмісний

олігосилоксан O_3 з центром розгалуження на атомі германію:



Одержаний продукт являв собою білий аморфний порошок, з температурою розм'якшення 60–70 °С, розчинний в органічних розчинниках. Величину $T_{\text{розм}}$ вимірювали в капілярі діаметром 1 мм по відомій методиці [9]. Індивідуальність одержаних олігомерів контролювали методом тонкошарової хроматографії на пластинках "Silufol-254" з флуоресцентним індикатором. Детектування здійснювали при освітленні ультрафіолетовою лампою ($\lambda=254$ нм). Середньочислову молекулярну масу визначали методом ВТЕК (вимірювання теплових ефектів конденсації) та за результатами аналізу концевих гідроксильних груп.

Для запису голограм ФТП способом ГРС готували за методикою, наведеною раніше [4]. На скляну пластину з прозорим електропровідним шаром $\text{SnO}_2 : \text{In}_2\text{O}_3$ (ITO), що має електричний опір 20 Ом/квадрат, наносили тонку плівку ОК товщиною 1,1–1,2 мкм, яка є оптимальною в ГРС для ФТП способу запису голограм. Співвідношення компонентів в ОК: кооолігомер – 97 мас. %, СВПЗ – 3 мас. %. Спектри оптичної густини (D) плівок ОК вимірювали з використанням спектрофотометру Varian Gary 50.

Вимірювання інформаційних характеристик ГРС проводили по відомій методиці [4] реєстрації голограм плоского хвильового фронту. В цих експериментах просторова частота модульованого світла дорівнювала 500 мм^{-1} , довжина хвилі напівпровідникового лазера – 650 нм, співвідношення інтенсивності світла в опорному і об'єктному променях 1:1. Під час процесу проявлення прихованого зображення неперервно вимірювали дифракційну ефективність (η) відтвореного зображення голограми плоского хвильового фронту в -1 порядку дифракції. Величину η визначали як відношення інтенсивності світла, яке відхиляється після проходження зразка ГРС з записаною голограмою, до інтенсивності світла, яке падає на ГРС. Процес проявлення голограм не зупиняли при досягненні максимального значення η (η_{max}) і продовжували нагрівання плівки ОК за час t імпульсу струму в шарі ITO до повного стирання голограм.

Також проводили дослідження фотопровідних властивостей плівок ОК. Ці дослідження виконані наступним чином: спочатку вільну поверхню плівки ОК так само, як

при записі голограм, заряджали в коронному розряді позитивними іонами до потенціалу +(120–130) В відносно шару ITO. Для цього використовували спеціально розроблений пристрій, в якому коронний розряд утворюється завдяки прикладанню постійної електричної напруги ~ 10 кВ між шаром ITO і металевою ниткою, яка знаходиться над поверхнею плівки ОК. Потім вимірювали величину електричного потенціалу ($V_{\text{рmax}}$) поверхні плівки ОК і його зміну ($V_{\text{р}}$) під час ($t_{\text{пр}}$) опромінення світлом із сторони скляної пластини з шаром ITO і після вимкнення світла. Для вимірювання $V_{\text{рmax}}$ і $V_{\text{р}}$ застосовували методику вимірювання потенціалу поверхні з використанням динамічного зонду (метод Кельвіна) [8]. Кінетику зміни $V_{\text{р}}$ при опроміненні плівки ОК світлом реєстрували з використанням запам'ятовуючого осцилографа. Для опромінення зразків використовували світлодіод з максимумом інтенсивності випромінювання на довжині хвилі $\lambda = 650$ нм і силою світла 30 кандел. Інтенсивність світла, яке попадає на зразок, в області датчика зонда 40 Вт/м². Швидкість спаду потенціалу поверхні плівки оцінювали по проміжку часу ($t_{1/2}$), за який величина $V_{\text{рmax}}$ зменшується в 2 рази. Всі вимірювання проведені при кімнатній температурі 20 °С, при якій відбувається формування прихованого електростатичного зображення в ГРС на етапі експонування голограм.

Результати та їх обговорення. Плівки O_1 – O_3 прозорі і не мають поглинання у видимій частині світла. У спектрах поглинання плівок O_1 – O_3 з домішками СВПЗ спостерігаються 2 широкі максимума поблизу 480 і 610 нм. Форма кривої і положення максимумів графіків залежності $D(\lambda)$ однакові для плівок цих ОК. Останнє свідчить про те, що поглинання світла в них визначається поглинанням молекул СВПЗ, а діелектричні властивості плівок O_1 – O_3 однакові.

Результати вимірювання залежності η_{max} від енергії $I t$ світла, яке попадає на поверхню ГРС показали, що в ряді ГРС з плівками ОК на основі O_1 – O_3 величина η_{max} зростає в декілька разів. Встановлено, що при менших значеннях інтенсивності світла і часі експозиції (часі опромінення) ГРС з плівками ОК на основі радіальних O_2 і O_3 мають більшу дифракційну ефективність і голографічну чутливість у порівнянні з ГРС на основі плівок

лінійного олігомеру O_1 . Утворення геометричного рельєфу в плівках на основі O_1-O_3 у складі ГРС починається через 2,5 мс після початку імпульсу струму проявлення голограми (початку зміни температури плівки ОК), тобто утворення геометричного рельєфу плівок ОК у всіх ГРС починається при одній і тій же температурі, яка визначається $T_{розм}$, і досягає свого максимуму при однаковій температурі. При цьому значення η_{max} для ГРС на основі лінійного O_1 в 1,5 рази менше ніж для трьохпроменевого O_2 і в 2 рази менше, ніж для чотирьохпроменевого O_3 . Причиною ефекту збільшення η в ряду ГРС з плівками ОК на основі O_1-O_3 може бути покращення реологічних властивостей плівок олігомерів, або їх фотопровідних властивостей. Для остаточного з'ясування впливу першого або другого фактору були проведені додаткові дослідження залежності $V_{рmax}$ від $t_{1/2}$. Встановлено, що для всіх зразків з плівками ОК на основі O_1-O_3 величина $t_{1/2}$ становить 0,30–0,32 с. Останнє означає, що фотопровідні властивості всіх досліджених зразків є близькими.

Висновки. В умовах ФТП способу запису інформації встановлено зв'язок між формою молекули олігомеру та інформаційними характеристиками ГРС, одержаних на його основі. Знайдено, що при близьких фотопровідних властивостях розгалужені карбазолілвмісні силоскани перевищують властивості лінійних аналогів

Г. Козел, асп.,
Ю. Гетманчук, д-р хим. наук,
Л. Куницкая, канд. хим. наук, larisa_kunitskaya@ukr.net,
В. Павлов, вед. инж.,
Н. Чуприна, канд. физ.-мат. наук,
Н. Давиденко, д-р физ.-мат. наук
КНУ имени Тараса Шевченко, Киев

РАЗВЕТВЛЕННЫЕ КАРБАЗОЛИЛСОДЕРЖАЩИЕ ОЛИГОМЕРЫ ДЛЯ ЗАПИСИ ОПТИЧЕСКОЙ ИНФОРМАЦИИ

Получены новые сополимеры радиальной структуры молекул. Исследованы фотофизические и информационные свойства фототермопластических голографических регистрирующих сред на основе пленочных композитов новых сополимеров в сравнении с сополимером линейной структуры молекул. Установлено, что при использовании олигомеров разветвленной структуры молекул в составе голографических регистрирующих сред возрастает дифракционная эффективность записанных голограмм.

Ключевые слова: карбазолілсодержащие олигомеры линейного и радиального строения, фототермопластические свойства, фотопроводимость, голографические среды.

G. Kozel, PhD,
Yu. Getmanchuk, Dr. Sci.,
L. Kunitskaya, PhD, larisa_kunitskaya@ukr.net,
V. Pavlov, eng.,
N. Chuprina, PhD,
N. Davidenko, PhD
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

BRANCHED CARBAZOLYL CONTAINING OLIGOMERS FOR RECORDING THE OPTICAL INFORMATION

Oligomers are one of the most perspectives and at the same time not enough studied type of the high-molecular compounds. Among them the oligomers which have photoconductivity are most interested since they can be used as recording media for photothermoplastic techniques. It is known that carbazole containing oligomers are widely employed in electro photography and holography as recording media (RM). The present paper describes the example of synthesizing and study of the new carbazolyl-containing oligomers both linear and radial structure which have silicon or germanium atoms in the centers of branch. The synthesized oligomers were tested in condition of photothermoplastic technique which helped to find connection between oligomer's molecular structure and informational characteristics of RM made on the base of mentioned oligomers. The photophysical and informational characteristics of the photothermoplastic's holographic recording media on the base of the linear and radial oligomeric composites were examined and compared. The RM holography sensitivity depends on oligomer's degree of branching and increases with the growth of branch number. It was established that at the similar photoconductivity the diffraction efficiency of the holographic recording media basing on branched oligomers is higher as compared to their linear analogs. This makes it possible to assume that rheological properties of recording media have the first-priority influence on the holography properties over the photoconductivity.

Key words: carbazolyl-containing oligomers of the linear and radial structure, photothermoplastic's properties, photoconductivity, holographic media.

по інформаційним характеристикам. Збільшення ступеню розгалуженості олігомерів сприяє зростанню голографічної чутливості ГРС на їх основі.

Список використаних джерел

1. Панасюк Л.М., Настас А.М. Оптика и спектроскопия, 2003, 94(6), 1025–1031.
2. Chirita A. J. Mod. Optic., 2010, 57, 854–858.
3. Гусев М.Е., Воронин А.А., Гуревич В.С., Исаев А.М., Алексеенко И.В., Редкоречев В.И. Наносистемы: физика, химия, математика, 2011, 2(1), 23–39.
4. Gusev M.E., Voronin A.A., Gurevich V.S., Isaev A.M., Alekseenko I.V., Redkorechey V.I. Nanosistemy: fizika, himiya, matematika, 2011, 2(1), 23–39.
5. Davidenko N.A., Getmanchuk Yu.P., Mokrinskaya E.V., Kunitskaya L.R., Davidenko I.I., Pavlov V.A., Studzinsky S.L., Chuprina N.G. Appl. Opt., 2014, 53, B242–B247.
6. Davidenko N., Davidenko N., Davidenko I., Ishchenko A., Kulnich A., Pavlov V., Studzinsky S., Chuprina N. Appl. Opt., 2012, 51, C48–C54.
7. Давиденко Н.А., Давиденко И.И., Гетманчук Ю.П., Мокринская Е.В., Павлов В.А., Чуприна Н.Г. Химия высоких энергий, 2015, 49(2), 123–127.
8. Davidenko N.A., Davidenko I.I., Getmanchuk Ju.P., Mokrinskaya E.V., Pavlov V.A., Chuprina N.G. Himiya vysokih jenergiy, 2015, 49(2), 123–127.
9. Davidenko N.A., Ishchenko A.A., Kostenko L.I., Kuvshinskii N.G., Kulnich A.V., Melenevskii D.A., Mysyk D.D., Mysyk R.D., Pavlov V.A., Chuprina N.G. High Energ. Chem., 2005, 39(4), 254–262.
10. Nonnenmacher M., O'Boyl M.P., Wickramasinha H.K. Appl. Phys. Lett., 1991, 58(25), 2921–1924.
11. ORGANIKUM Organisch-chemisches Grundpraktikum. VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften Berlin 1990, 751 p.

Надійшла до редакції 15.04.15

УДК 541.64

Y. Filimonova, student,
V. Ovdenko, PhD-Student, valeryovdenko@gmail.com,
A. Kolendo, Dr. Sci.
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv;
O. Kronikovskiy, associate professor
National University of Food Technologies, Kyiv

QUANTUM-CHEMICAL INVESTIGATION OF CORRELATION BETWEEN THE POLAR FACTOR e AND THE CHARGE ON β -CARBON ATOM OF THE VINYL GROUP IN SUBSTITUTED STYRENES

Quantum-chemical calculations of the effective charges on β -carbon atom of vinyl group in substituted styrenes were carried out with the help of such semi-empirical methods as AM1, PM3, PM6, PM7 and RM1. Correlations between calculated values of the charges and the polar factor e in the Alfrey-Price scheme were determined. It was shown, that the best correlation gives the PM3 method, while parameterization of PM6 and PM7 methods is not suitable for parameter e prediction based on the values of the charge on β -carbon atom of vinyl group in substituted styrenes.

Keywords: quantum-chemical calculations, atom charge, Alfrey-Price scheme.

Introduction. The calculated values of effective charges on the atoms in any molecule are the most important information used in the field of theoretical organic chemistry for predicting chemical properties and mechanisms of chemical reactions. In this way, the correlations between the yield of synthetic products and the charges on atoms are widely used by chemists for the explanation of experimental data. However, the absolute values of the effective charges strongly depend on the chosen calculation method and can be used only in comparative analysis of several molecules.

It is well known, that the concept of the atom charge has its own conventionality. Actually, only the nuclear charge is localized on the atom. Inner shell electrons are situated close to the nucleuses, and the valent electrons are localized between the atoms. For atom charges calculation the electron population analysis proposed by Mulliken is commonly used in quantum chemistry [1]. Values of these charges calculated by above-mentioned method depend on the choice of basis, when we talk about ab initio calculations; if we deal with semi-empirical calculations – everything depends on the choice of the method. The atomic charges, calculated using different bases (ab initio) and different methods (semi-empirical), may differ in 1,5-2 times, but the sign and the relative value of the charge are usually remain the same. In ab initio calculations charges on atoms often increase in their absolute value, when the basis is extended.

The theory of radical polymerization considers the relationship between the structure of monomers and radicals and kinetic parameters. The solution of the problem is in attempt to determine the correlation of the relative monomer reactivity with its structure and properties of radicals. Nowadays, it is possible to solve this problem in experimental, as well as in quantum-chemical ways.

Alfrey-Price Q-e scheme was found to be very useful in a practice, due to its possibility to predict the relative monomer activities in copolymerization. It is known from the literature, that there is a clear physical interpretation of the polar nature of the parameter e in spite of the fact that it is semi-empirical. It follows from the linear correlation between the parameter e values and the value of π -electron charge on β -carbon atom of the monomer, calculated using of quantum-chemical methods [2].

Compounds, characterized by negative values of e , can be, as a rule, easily polymerized via cation mechanism, if the value is positive – via anion mechanism.

Estimation of the Q and e parameters can be based on the physical properties of the monomers. In such way, the linear correlations between LgQ and $\lambda_{\pi-\pi}$ (the absorption band maximum of the double bond in UV-spectrum of the

monomer) were established. The e value correlates with the values of the chemical shifts of the monomer double bond, determined with the ^{13}C -NMR method.

For preliminary estimation of the monomer reactivity parameters, the quantum chemistry methods can be used, which provide possibility to predict the monomers behavior in copolymerization processes, as well as in ionic polymerization. For vinyl monomers, the monomer reactivity correlation with the charge on β -carbon atoms in ionic polymerization is observed. In case of cation polymerization, the monomer reactive capacity increases with the extension of the negative charge on the β -carbon atom of the monomer [3].

Objects and methods used in the investigation. p - and m -substituted styrenes, in which charge on β -carbon atom of the vinyl group does not strongly depend on the molecule conformation, were chosen for checking of the correlation presence between the e parameter value and the effective charge on β -carbon atom in monomer, calculated by the quantum-chemical methods. Silicon containing styrene, some o -substituted and disubstituted styrenes, vinylpyrimidines, vinylnaphthalene also were used; 28 monomers, which e parameters values of the Alfrey-Price scheme are known, were studied all together. The values of e parameters were taken from [2, 4–6].

The following methods were used for carrying out of the necessary calculations:

- the most popular semi-empirical quantum-chemical method AM1, [7] (parameterized with 200 compounds), which presents the proper calculations of hydrogen bonds;
- the one of the most precise method PM3, optimized with large amount of experimental data (657 molecules, 18 parameters for each element) [8];
- the most exact method for the optimization of molecules, that contain C, H and O atoms, with newer and better parameters – RM1 [9];
- the method, which is more productive and has more accurate balancing and parameterization (more than 9000 compounds used), then the previous ones. Also this method combines already mentioned advantages with the usage ab initio and DFT results, when there is the lack of experimental facts. The mistakes of AM1 and PM3 methods are fixed here, the calculations of hydrogen bonds are more precise – method PM6 [10];
- the next sizeable improvement of the MOPAC methodology – PM7 method (more than 9000 compounds used) [11]. The method, in which the new "Diffusive function" considerably improves the prediction of intermolecular interaction. It is quicker than the previous methods PM3 and PM6. In comparison with other procedures the obtained results are more exact.

All quantum-chemical calculations were carried out with MOPAC2012 program [12] and the graphic interface Winmostar was used [13].

Through the whole research the geometry of molecules was optimized with the usage of the algorithm of EF gradient lowering. Compound structures were computed with complete geometry optimization. The correspondence of the optimized structure with the minimum point on the potential energy surface was proved by the absence of imaginary frequencies in vibration spectrum. Further obtained effective charge values on β -carbon atom were used. Due to the fact that the maximum values of the potential do not always agree with the

positive and negative centers positions in the molecule, and the distribution of the electrostatic potential can be more informative than the charges on atoms [14], the electrostatic potential values (ESP) has also been taken into account. The last ones were calculated according the Merz-Kollman method (MK) [15].

Experimental data discussion. The charge values on the β -carbon atoms of 28 monomers, calculated in semi-empirical approximations, are presented in Tab. 1. It was not possible to optimize the geometry of 4-trimethoxysilylstyrene molecule with RM1 method because of the lack of Si atom parameterization.

Table 1

Parameter e values and effective charges on β -carbon atom, calculated in semi-empirical approximations

No	Monomer	AM1	PM3	PM3 _{ESP}	PM6	PM7	RM1	e
1	4-dimethylaminostyrene	-0.2176	-0.1695	-0.3137	-0.3583	-0.3239	-0.1879	-1.37
2	4-methoxystyrene	-0.2153	-0.1658	-0.2790	-0.3488	-0.3140	-0.1903	-1.11
3	2,5-dimethoxystyrene	-0.2130	-0.1561	-0.2769	-0.3358	-0.3038	-0.1864	-1.04
4	4-acetylaminostyrene	-0.2164	-0.1633	-0.2881	-0.3474	-0.3122	-0.1883	-0.9
5	4-methylstyrene	-0.2108	-0.1610	-0.2857	-0.3409	-0.3067	-0.1845	-0.98
6	4-trimethoxysilylstyrene	-0.1988	-0.1624	-0.2848	-0.3437	-0.3107	-	-0.88
7	styrene	-0.2088	-0.1581	-0.2579	-0.3259	-0.2979	-0.1813	-0.8
8	3-vinylphenol	-0.2026	-0.1523	-0.2529	-0.3046	-0.2886	-0.1722	-0.80
9	2-methylstyrene	-0.2105	-0.1588	-0.2575	-0.3436	-0.3082	-0.1847	-0.78
10	3-methylstyrene	-0.2094	-0.1588	-0.2861	-0.3214	-0.2978	-0.1813	-0.72
11	2-methyl-5-vinylpyridine	-0.2063	-0.1545	-0.2386	-0.3356	-0.2979	-0.1809	-0.58
12	4-iodostyrene	-0.1981	-0.1512	-	-0.3094	-0.2878	-0.1701	-0.4
13	3-chlorostyrene	-0.2017	-0.1505	-0.2291	-0.3076	-0.2823	-0.1701	-0.36
14	2-chlorostyrene	-0.2012	-0.1462	-0.2296	-0.3196	-0.2838	-0.1733	-0.36
15	4-chlorostyrene	-0.2026	-0.1524	-0.2455	-0.3169	-0.2889	-0.1723	-0.33
16	4-bromostyrene	-0.1990	-0.1489	-0.2194	-0.3123	-0.2882	-0.1717	-0.32
17	4-chlor-2-vinylnaphthalene	-0.2026	-0.1490	-0.3094	-0.3217	-0.2870	-0.1728	-0.31
18	2,4-difluorostyrene	-0.2005	-0.1458	-0.2902	-0.3312	-0.2929	-0.1773	-0.31
19	4-fluorostyrene	-0.2057	-0.1528	-0.2719	-0.3290	-0.2961	-0.1795	-0.3
20	3-trifluoromethylstyrene	-0.1971	-0.1430	-0.2599	-0.3093	-0.2858	-0.1681	-0.29
21	3-bromostyrene	-0.2022	-0.1492	-0.2022	-0.3094	-0.2842	-0.1715	-0.21
22	2,3-dichlorostyrene	-0.1960	-0.1404	-0.1746	-0.3066	-0.2733	-0.1651	0.09
23	4-cyanostyrene	-0.1927	-0.1391	-0.2409	-0.3000	-0.2755	-0.1629	0.26
24	3-nitrostyrene	-0.1917	-0.1387	-0.2661	-0.3046	-0.2810	-0.1635	0.3
25	4-vinylmethylbenzoate	-0.1918	-0.1415	-0.2619	-0.2916	-0.2831	-0.1631	0.4
26	4-vinylpyrimidine	-0.1852	-0.1293	-0.1618	-0.2814	-0.2566	-0.1549	0.45
27	2,5-difluorostyrene	-0.1931	-0.1317	-0.2585	-0.3082	-0.2792	-0.1639	0.73
28	4-nitrostyrene	-0.1806	-0.1200	-0.2388	-0.2805	-0.2694	-0.1509	0.81

* – the Merz-Kollman electrostatic potential values calculated in PM3 approximation.

It is well known, that the Q and e parameters values, obtained through different copolymerization reactions, are not the same. This happens because of mistakes made in determination of copolymerization constants, simplifications while scale definition, neglect of the reaction conditions influence on the copolymerization constant values, and the acceptance of the equal e parameter value for the monomer and its radical [16].

That's why firstly we compared the charge calculation results with the help of modern semi-empirical methods in order to choose the most proper and optimal method for the next e parameter values estimation. The Fig. 1a shows the dependence of the effective charges on vinyl group's β -carbon atom, computed with AM1, on the effective charge values, calculated in PM3, PM6, PM7, RM1 approximations.

Analyzing Fig. 1a the following conclusions can be made:

1) Depending on the method the calculated effective charge values on atoms of all investigated monomers differ. Charges increase by their absolute value in the following order: PM3 < RM1 < AM1 < PM7 < PM6. The most overrated are the charge values, obtained with PM6 method.

2) The amplitude of the effective charge values obtained by methods like PM3, RM1 and AM1, is almost equal. If we choose PM6 or PM7, it is much greater. For the further comparison there is the dependence of the bring by value and amplitude effective charges on vinyl β -

carbons (calculated with AM1) on the effective charge values, taken in PM3, PM6, PM7, RM1 approximations, presented in **Figure 1b**. Now it is possible to estimate the difference between the charge values, obtained by new semi-empirical methods compared with AM1 method results. It is clear, that the charge values computed with RM1 and AM1 are very close (standard deviation is amounts 0.0017). The difference in charge values comparing AM1 and PM3 is a bit more sizeable. The values according to the new PM6 and PM7 methods are entirely different in comparison with AM1.

For the final comparative evaluation of charges, obtained with semi-empirical methods, PM3 method was chosen as the comparison; the method which is different from AM1, but which gives similar results. The dependence of the effective charges on vinyl β -carbon atom (with PM3) on the effective charge values, calculated in AM1, PM6, PM7 and RM1 approximations is represented in Fig. 2a.

As shown, the calculated values of the effective charges on the atoms of all investigated monomers not strongly differ from the PM3 method values for AM1 and RM1, but differ extensively for the methods PM6 and PM7. For the data, shown in Fig. 2b, the difference between the charge values, calculated with all methods compared with PM3 can be evaluated. It is clear, that the values, obtained by applying RM1 and PM3, are close

quite enough to use these two methods for possible correlations analysis with e parameter values. Usage of new quantum-chemical methods like PM6 and PM7 is supposed to be inexact.

As the best expected correlation must be set while using PM3 method, it was also used to calculate Merz-

Kollman electrostatic potential values – (ESP) on vinyl β -carbon atoms in the chosen 28 monomers. In the Fig. 3 we can see the dependence of the polar factor e on the effective charge values and Merz-Kollman electrostatic potential values, calculated in PM3 approximation.

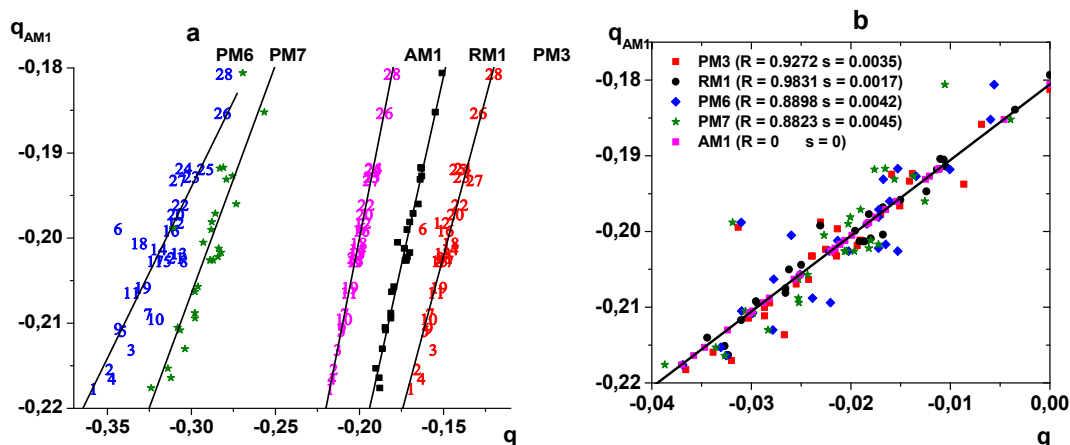


Fig. 1. Dependence of the effective charges on vinyl group β -carbon atom – a, and bring by value and amplitude effective charges on vinyl group β -carbon atom – b, calculated with AM1 method, on the effective charge values, calculated in PM3, PM6, PM7, RM1 approximations in

- 1 – p-dimethylaminostyrene, 2 – p-methoxystyrene, 3 – 2,5-dimethoxystyrene, 4 – p-acetylaminostyrene, 5 – p-methylstyrene, 6 – p-trimethoxysilylstyrene, 7 – styrene, 8 – m-vinylphenol, 9 – o-methylstyrene, 10 – m-methylstyrene, 11 – 2-methyl-5-vinylpyridine, 12 – p-iodostyrene, 13 – m-chlorostyrene, 14 – o-chlorostyrene, 15 – p-chlorostyrene, 16 – p-bromostyrene, 17 – 4-chlor-2-vinylnaphthalene, 18 – 2,4-difluorostyrene, 19 – p-fluorostyrene, 20 – m-trifluoromethylstyrene, 21 – m-bromostyrene, 22 – 2,3-dichlorostyrene, 23 – p-cyanostyrene, 24 – m-nitrostyrene, 25 – p-vinylmethylbenzoate, 26 – 4-vinylpyrimidine, 27 – 2,5-difluorostyrene, 28 – p-nitrostyrene

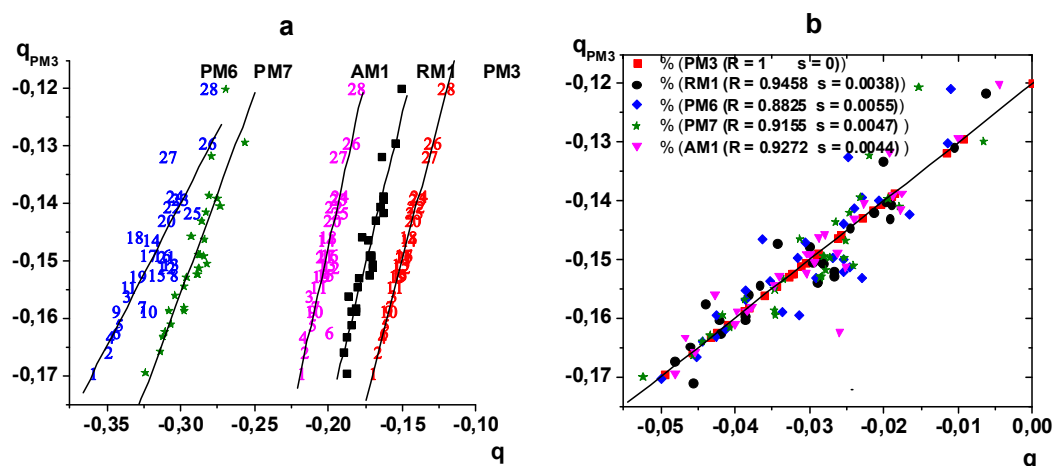


Fig. 2. Dependence of effective charges on vinyl group β -carbon atom – a, and of the reduced by value and amplitude effective charges on vinyl group β -carbon atom – b, calculated with PM3 method, on the effective charges values, computed in AM1, PM6, PM7 and RM1 approximations in

- 1 – p-dimethylaminostyrene, 2 – p-methoxystyrene, 3 – 2,5-dimethoxystyrene, 4 – p-acetylaminostyrene, 5 – p-methylstyrene, 6 – p-trimethoxysilylstyrene, 7 – styrene, 8 – m-vinylphenol, 9 – o-methylstyrene, 10 – m-methylstyrene, 11 – 2-methyl-5-vinylpyridine, 12 – p-iodostyrene, 13 – m-chlorostyrene, 14 – o-chlorostyrene, 15 – p-chlorostyrene, 16 – p-bromostyrene, 17 – 4-chlor-2-vinylnaphthalene, 18 – 2,4-difluorostyrene, 19 – p-fluorostyrene, 20 – m-trifluoromethylstyrene, 21 – m-bromostyrene, 22 – 2,3-dichlorostyrene, 23 – p-cyanostyrene, 24 – m-nitrostyrene, 25 – p-vinylmethylbenzoate, 26 – 4-vinylpyrimidine, 27 – 2,5-difluorostyrene, 28 – p-nitrostyrene

The scatter diagram shows that the correlation is obvious in the case of the effective charges use, and the correlation equation (1) demonstrates that the calculations allow us to value the e parameter for chosen monomers with the sufficient accuracy:

$$e = 6.68(\pm 0.43) + 47.04(\pm 2.88)q_{PM3} \quad (1)$$

($r = 0.9546$; $s = 0.17$; $n = 28$)

In this and the next ones correlation equations r – correlation coefficient, s – standard deviation, n – the number of compounds, included in correlation. As also evident from the diagram, there is no any other

dependence between the electrostatic potential values and the polar factor.

Further all the chosen semi-empirical methods were compared in order to choose the optimal one for the e parameter values prediction. The dependence of polar factor e on the effective charge values, calculated in PM3, AM1, PM6, PM7 and RM1 approximations, is represented in Fig. 4.

The correlation equations, obtained from graphic data for each approximation procedure, listed below:

$$e = 11.07(\pm 0.99) + 56.64(\pm 4.88)q_{AM1} \quad (2)$$

$$(r = 0.9155; s=0.23; n=28)$$

$$e = 7.31(\pm 0.90) + 24.02(\pm 2.83)q_{PM6} \quad (3)$$

$$(r = 0.8577; s=0.30; n=28)$$

$$e = 9.31(\pm 1.01) + 33.19(\pm 3.46)q_{PM7} \quad (4)$$

$$(r = 0.8829; s=0.27; n=28)$$

$$e = 7.80(\pm 0.67) + 47.26(\pm 3.85)q_{RM1} \quad (5)$$

$$(r = 0.9261; s=0.20; n=27)$$

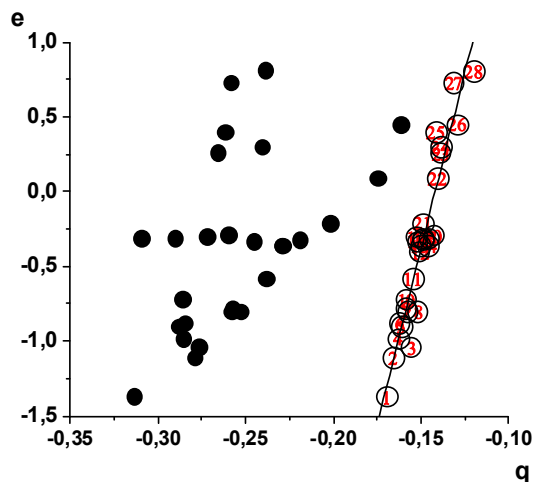


Fig. 3. Scatter diagram. Y-axis – the polar factor values. X-axis – the effective charges values on vinyl group β -carbon atom – O and the Merz-Kollman (MK) electrostatic potential values (ESP) – ● in

- 1 – p-dimethylaminostyrene, 2 – p-methoxystyrene, 3 – 2,5-dimethoxystyrene, 4 – p-acetylaminostyrene, 5 – p-methylstyrene, 6 – p-trimethoxysilylstyrene, 7 – styrene, 8 – m-vinylphenol, 9 – o-methylstyrene, 10 – m-methylstyrene, 11 – 2-methyl-5-vinylpyridine, 12 – p-iodostyrene, 13 – m-chlorostyrene, 14 – o-chlorostyrene, 15 – p-chlorostyrene, 16 – p-bromostyrene, 17 – 4-chlor-2-vinylnaphthalene, 18 – 2,4-difluorostyrene, 19 – p-fluorostyrene, 20 – m-trifluoromethylstyrene, 21 – m-bromostyrene, 22 – 2,3-dichlorostyrene, 23 – p-cyanostyrene, 24 – m-nitrostyrene, 25 – p-vinylmethylbenzoate, 26 – 4-vinylpyrimidine, 27 – 2,5-difluorostyrene, 28 – p-nitrostyrene, calculated in PM3 approximation

Summary. Therefore, the electrostatic potential values, obtained by applying of semi-empirical methods, do not correlate with the polar factor values, in contrast to the effective charge values, calculated by these methods.

PM6 and PM7 semi-empirical methods parameterization is strongly different from their antecedent, PM3, and they are not suitable for atom charge calculations of organic molecules that contain C, H, O and N atoms.

The computation of charges, performed by PM3, AM1 and RM1 methods, gives on average similar charge distribution, but the best correlation value can be reached by using of PM3 method, which is recommended for approximate polar factor value prediction for substituted styrenes without conducting their copolymerization.

References

1. Mulliken R.S. J. Chem. Phys., 1955, 23(5), 1833–1842.
2. Семчиков Ю.Д. Высокомолекулярные соединения. М.: Издательский центр Академия, 2005, 368 с.
3. Семчиков Ю.Д. High-molecular compounds. Moscow, Izdatel'skij centr Akademija, 2005, 368 p. (In Russian).
4. Рашидова С.Ш., Кудышкин В.О. Введение в химию высокомолекулярных соединений. Т.: Навруз, 2014, 194 с.

According to our expectations, the best correlation is observed, when we use PM3 method. AM1 and RM1 methods parameterization is almost similar, but gives slightly worse results. PM6 and PM7 methods show significant discrepancy of calculated values compared with the previous methods, as well as the poor correlation between the e parameter values of monomers and the values of their effective charges.

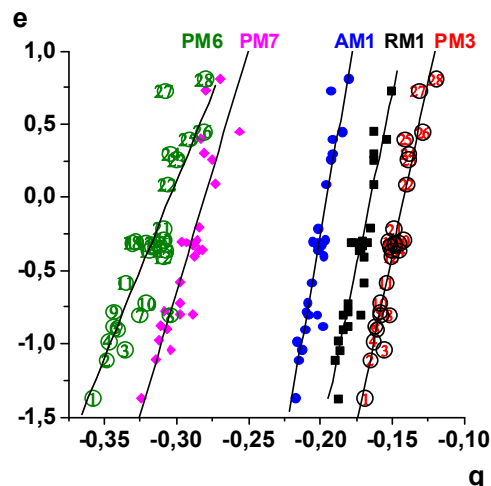


Fig. 4. Dependence of the polar factor values on the effective charges on vinyl β -carbon atom in

- 1 – p-dimethylaminostyrene, 2 – p-methoxystyrene, 3 – 2,5-dimethoxystyrene, 4 – p-acetylaminostyrene, 5 – p-methylstyrene, 6 – p-trimethoxysilylstyrene, 7 – styrene, 8 – m-vinylphenol, 9 – o-methylstyrene, 10 – m-methylstyrene, 11 – 2-methyl-5-vinylpyridine, 12 – p-iodostyrene, 13 – m-chlorostyrene, 14 – o-chlorostyrene, 15 – p-chlorostyrene, 16 – p-bromostyrene, 17 – 4-chlor-2-vinylnaphthalene, 18 – 2,4-difluorostyrene, 19 – p-fluorostyrene, 20 – m-trifluoromethylstyrene, 21 – m-bromostyrene, 22 – 2,3-dichlorostyrene, 23 – p-cyanostyrene, 24 – m-nitrostyrene, 25 – p-vinylmethylbenzoate, 26 – 4-vinylpyrimidine, 27 – 2,5-difluorostyrene, 28 – p-nitrostyrene, calculated in AM1, PM3, RM1, PM6 and PM7 approximations

Rashidova S.Sh., Kudyskin V.O. Introduction to the chemistry of high-molecular compounds. Tashkent, Navruz, 2014, 194 p. (In Russian).

4. Липатов Ю.С., Нестеров А.Е., Гриценко Т.М., Веселовский Р. А. Справочник по химии полимеров. К.: Наукова думка, 1971, 536 с.
5. Lipatov Ju.S., Nesterov A.E., Gricenko T.M., Veselovskij R. A. Handbook of Polymer Chemistry. Kiev, Naukova dumka, 1971, 536 p. (In Russian).
6. Walling C., Briggs E.R., Wolfstirn K.B., Mayo F.R. J. Am. Chem. Soc., 1948, 70, 1537–1542.
7. Lewis J. Young, J. Polym. Sci., 1961, 54, 411–455.
8. Dewar M.J.S., Zebisch E.G., Healy E.F., Stewart J.J.P. J. Am. Chem. Soc., 1985, 107, 3902–3909.
9. Rocha G.B., Freire R.O., Simas A.M., Stewart J.J.P., J. Comp. Chem., 2006, 27, 1101–1111.
10. Stewart J.J.P., J. Mol. Model., 2007, 13, 1173–1213.
11. Stewart J.J.P., J. Mol. Model., 2013, 19, 1–32.
12. Stewart J. J. P. Program Package MOPAC2009 (<http://www.openmopac.net>).
13. Senda N. Program Package Winmostar (<http://winmostar.com>).
14. Полещук О.Х., Кижнер Д.М. Химические исследования методами расчета электронной структуры молекул. Томск: Изд-во ТГПУ, 2006, 146 с.
15. Poleshchuk O.H., Kizhner D.M. Chemical research methods for calculating the electronic structure of molecules. Tomsk: Izd-vo TGPU, 2006, 146 p. (In Russian).
16. Singh U.C., Kollman P.A. J. Comp. Chem. 1984, 5, 129–145.
17. Florjańczyk Z., Penczek S. Chemia polimerów. Tom 1. Warszawa, Politechnika Warszawska, 1995, 372 s.
18. Florjańczyk Z., Penczek S. Polymer Chemistry. Vol.1. Warszawa, Politechnika Warszawska, 1995, 372 p.

Надійшла до редколегії 01.03.15

Ю. Філімонова, студ.,
В. Овденко, асп., valeryovdenko@gmail.com,
О. Колендо, д-р хім наук
КНУ імені Тараса Шевченка, Київ;
О. Кроніковський, доц.
Національний університет харчових технологій, Київ

КВАНТОВОХІМІЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ КОРЕЛЯЦІЇ МІЖ ПОЛЯРНИМ ФАКТОРОМ ϵ ТА ЗАРЯДОМ НА β -АТОМІ ВУГЛЕЦЮ ВІНІЛЬНОЇ ГРУПИ ЗАМІЩЕНИХ СТИРОЛІВ

Проведено квантово-хімічні розрахунки ефективних зарядів на β -атомі вуглецю вінільної групи в заміщених стиролах напівемпіричними методами AM1, PM3, PM6, PM7 та RM1. Встановлено кореляційні залежності між значеннями розрахованих зарядів і значеннями полярного фактора ϵ схеми Алфрея-Прайса. Показано, що кореляція найкраща, при застосуванні методу PM3, а параметризація методів PM6 і PM7 не підходить для прогнозування параметра ϵ за значеннями заряду на β -атомі вуглецю вінільної групи заміщених стиролів.

Ключові слова: квантово-хімічне дослідження, заряд атома, схема Алфрея-Прайса.

Ю. Филимонова, студ.,
В. Овденко, асп., valeryovdenko@gmail.com,
А. Колендо, д-р хим. наук
КНУ имени Тараса Шевченка, Киев
О. Крониковский, доц.
Национальный университет пищевых технологий, Киев

КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОРЕЛЯЦИИ МЕЖДУ ПОЛЯРНЫМ ФАКТОРОМ ϵ И ЗАРЯДОМ НА β -АТОМЕ УГЛЕРОДА ВИННОЙ ГРУППЫ ЗАМЕЩЕННЫХ СТИРОЛОВ

Проведены квантово-химические расчеты эффективных зарядов на β -атоме углерода винной группы в замещенных стиролах полумпирическими методами AM1, PM3, PM6, PM7 и RM1. Установлены корреляционные зависимости между значениями рассчитанных зарядов и значениями полярного фактора ϵ схемы Алфрея-Прайса. Показано, что корреляция наилучшая, при применении метода PM3, а параметризация методов PM6 и PM7 не подходит для прогнозирования параметра ϵ по значениям заряда на β -атоме углерода винной группы замещенных стиролов.

Ключевые слова: квантово-химическое исследование, заряд атома, схема Алфрея-Прайса.

УДК 678.621.315.772.93

І. Давиденко, д-р фіз.-мат. наук, irynadavydenko@gmail.com
КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

ХІМІЧНІ ЗАСОБИ ВПЛИВУ НА ВЛАСТИВОСТІ ФОТОАКТИВНИХ СЕРЕДОВИЩ НА ОСНОВІ ПОЛІКОМПЛЕКСІВ АЗОБЕНЗОЛУ

Розглянуто можливості зміни фізичних властивостей полімерних композитів на основі азобензолу засобами хімічної модифікації структури полікомплексів і їх складу. Основну увагу приділено вивченню можливостей впливу на характеристики електрооптичного ефекту, що спостерігається в цих композитах. Серед таких хімічних методів розглядаються, зокрема, введення в склад полікомплексу іонів металу, які є хімічно зв'язаними з полімерним ланцюгом, зміна дипольного моменту азобензольного фрагмента донорними і акцепторними домішками, введення органічного барвника до складу азобензольного полімерного композиту. Продемонстрована гнучкість властивостей досліджуваного матеріалу, яка є важливою для його практичного застосування як інформаційного або оптично активного середовища.

Ключові слова: азобензол, полімерний композит, електрооптичний ефект, поляризоване світло.

Вступ. Полімерні композити (ПК) з азобарвниками або азобензольними бічними групами розглядаються як перспективні середовища для оптичного запису і обробки інформації, а також для оптоелектронних пристроїв завдяки можливості формування в них фотоіндукованої поляризації (ФП) під впливом світла [1, 2]. При кімнатній температурі ФП може зберігатися на протязі достатньо тривалого часу. Параметри ФП можуть бути змінені під термічним або механічним впливом та у зовнішніх електричному і/або магнітному полях, а також шляхом введення спеціальних домішок до складу композитів чи іншої хімічної модифікації їх структури. Це дозволяє контролювати властивості інформаційного середовища або середовища для оптоелектроніки шляхом застосування різних зовнішніх впливів і розробляти середовища з бажаними характеристиками.

Механізм формування ФП пов'язаний із змінами ізомерних структур при поглинанні світла азобензольними групами. Молекули азобензолу можуть існувати в двох ізомерних станах: *транс*- і *цис*-ізомерів. Перехід між цими станами відбувається при опромінюванні світлом або під термічним впливом. Оптична анізотропія з'являється при зміні концентрації *транс*- і *цис*-ізомерів азобензольних груп [3,4]. Вона проявляється, зокрема, в електрооптичному ефекті, що спостерігається експериментально [4–6]. Цей ефект полягає в зміні інтенсивності лінійно поляризованого світла, що пройшло через

зразок ПК, який розташований між схрещеними поляризатором і аналізатором в залежності від напруженості прикладеного зовнішнього електричного поля. Максимальний вплив електричного поля спостерігається у видимому спектральному діапазоні.

Залежність параметрів ФП в досліджуваних композитах від стану поляризації збуджуючого світла дає можливість здійснювати поляризаційний голографічний запис, що має багато переваг у порівнянні із скалярною голографією [7]. Розробка і виготовлення поляризаційно чутливих середовищ є важливою і достатньо складною проблемою. Останнім часом полімерні середовища стають дедалі популярнішими для практичного застосування завдяки їх відносній дешевизні і гнучкості параметрів. Можливості скалярного і поляризаційного голографічного запису в азобензол-містких полімерних композитах білі продемонстровані і проаналізовані [6, 8].

Метою роботи є дослідження можливостей зміни фізичних властивостей ПК на основі азобензолу шляхом хімічної модифікації структури і складу полікомплексів. Основну увагу приділено дослідженню способів впливу на характеристики електрооптичного ефекту. Серед таких хімічних методів розглядаються, зокрема, введення в склад полікомплексу іонів металу, хімічно зв'язаних з полімерним ланцюгом, зміна дипольного моменту азобензольного фрагмента донорними і акцепторними домішками, введення органічного барвника до складу ПК.

Експериментальна частина. На кафедрі хімії високомолекулярних сполук Київського національного університету імені Тараса Шевченка проф. Савченко І.О. були синтезовані полімер 4-метакрилоіл-(4'-карбокси-3'-окси)азобензол (A1) і полікомплекс 4-метвисуакрилоіл-(4'-карбокси-3'-окси)азобензол з іонами кобальту (A1-Co) [9]. Ці полімери містять 2 частини: 1) азо-хромофор, здатний до ФП; 2) хелатну групу, що фіксує метал в кожній полімерній ланці. Дотепер були відомі полікомплекси азобензольних груп або з металами, або з хелатними групами. Поєднання двох незалежних систем в одній молекулі становить безсумнівний інтерес для розробки "інтелектуальних" полімерів.

Для досліджень були виготовлені 2 типи зразків з вільною поверхнею: 1) (скляна підкладка)-(провідний шар $\text{SnO}_2:\text{In}_2\text{O}_3$)-(полімерна плівка); 2) (кварцова підкладка)-(полімерна плівка). Полімерні плівки виготовляли методом поливу полімерних розчинів в диметил-

формаміді на скляні підкладки з боку шару $\text{SnO}_2:\text{In}_2\text{O}_3$ або на кварцові підкладки. Потім підкладки висушували в термошафі при температурі 80°C протягом доби. Товщина полімерних плівок складала $<1,0-1,2$ мкм.

Зразки першого типу (з провідним шаром $\text{SnO}_2:\text{In}_2\text{O}_3$) були використані для вимірювань величини $\delta I_E = (I_E - I_0) / I_0$, яка характеризує зміни інтенсивності лінійно поляризованого монохроматичного світла, що пройшло крізь зразок і аналізатор в зовнішньому електричному полі. I_0 і I_E – інтенсивності світла до і після прикладення зовнішнього електричного поля відповідно. Електричне поле $E = 1 \times 10^8$ В/м в плівках формувалося коронним розрядом за допомогою спеціального пристрою. Залежності δI_E в зразках A1 (крива 1) і A1-Co (крива 2) від кута ψ між осями поляризатора і аналізатора зображені на рис. 1.

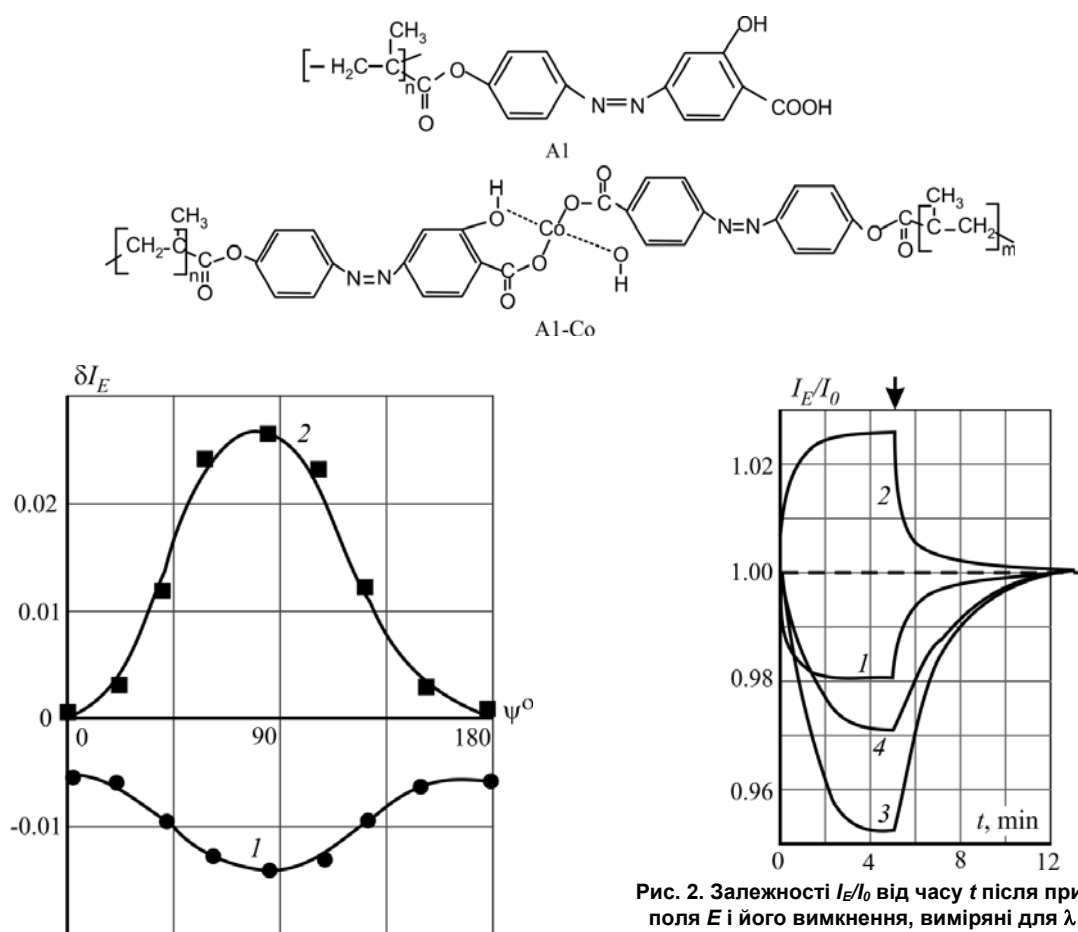
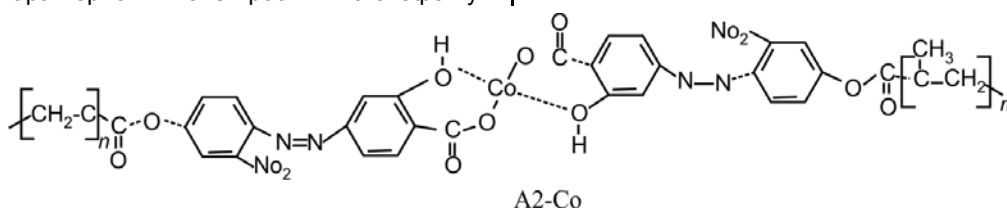


Рис. 1. Залежності δI_E в зразках A1 (крива 1) і A1-Co (крива 2) від кута ψ між осями поляризатора і аналізатора

Оскільки механізм впливу зовнішнього електричного поля пов'язаний із виникненням сил, які орієнтують дипольні моменти азобензольних груп, то становить інтерес дослідження впливу величини цього дипольного моменту на характеристики електрооптичного ефекту.

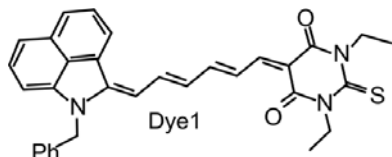
З цієї метою були синтезовані [9] структурні аналоги A2 і A2-Co відповідних сполук A1 і A1-Co з акцепторним замісником NO_2 в азобензольній групі, що збільшує її дипольний момент.



A2-Co

Залежності I_E/I_0 від часу t після прикладення зовнішнього електричного поля E і його вимкнення (час вимкнення поля позначений на рисунку вертикальною стрілкою), виміряні для $\lambda = 624$ нм у зразках з плівками A1 (крива 1), A1-Co (крива 2), A2 (крива 3) і A2-Co (крива 4) після їх попереднього опромінювання лінійно поляризованим світлом з $\lambda = 532$ нм протягом 60 хвилин представлені на рис. 2. Вимірювання здійснювались у зразках першого типу (з провідним шаром $\text{SnO}_2:\text{In}_2\text{O}_3$).

Ще одним хімічним методом впливу на фізичні властивості полімерних композитів на основі полікомплексів азобензолу є можливість зміни спектрального діапазону існування електрооптичного ефекту. Оскільки він відбувається при опроміненні світлом з діапазону поглинання ізомерів азобензольних груп, то його сенсibilізація можлива або при зміні їх структури, або при використанні полімерних композитів з домішками органічних барвників, що поглинають світло в ближньому ІЧ-діапазоні. Зразки полімерних композитів на основі A1 та A1-Co з домішками мероціанінового барвника Dye1 були використані для експериментальної перевірки такої можливості. Електрооптичний ефект в цих зразках спостерігався не тільки в смузі поглинання ізомерів азобензольних фрагментів, а і в області поглинання барвника.



Зразки ПК на кварцовій підкладці (другого типу) були використані для вимірювань спектрів оптичної густини ($D/D_{\max}$). Спектральні залежності електрооптичного ефекту δI_E вимірювались у зразках з провідним шаром (першого типу). Вимірювання проводились в поляризованому світлі. Зразки були розташовані між схрещеними поляризаторами. Результати представлені на рис.3.

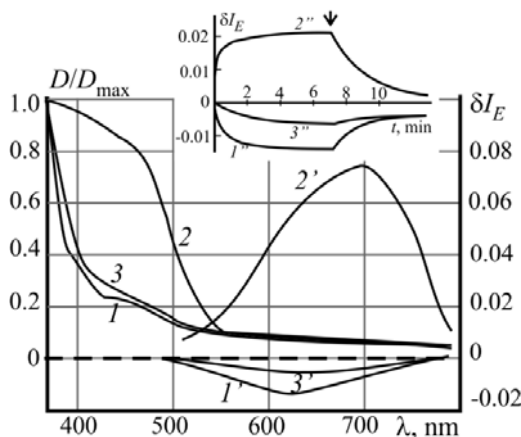


Рис. 3. Спектральні залежності ($D/D_{\max}$) (1, 2, 3, 4) і δI_E (1', 2', 3', 4'), виміряні в зразках з плівками A1 (1, 1'), A1-Co (2, 2'), A1+1мас.%Dye1 (3, 3'), A1-Co+1мас.%Dye1 (4, 4')

Обговорення результатів. Як передбачалось, хімічна модифікація полімерних композитів на основі азобензолу шляхом введення координованих іонів металів призводить до змін їх фізичних властивостей, зокрема – до змін параметрів електрооптичного ефекту. Він є від'ємним ($\delta I_E < 0$) у зразках з полікомплексом A1 (крива 1, рис.1) і позитивним ($\delta I_E > 0$) в зразках з полікомплексом A1-Co (крива 2, рис.1). Зовнішнє електричне поле спричиняє орієнтацію фотоіндукованих диполів вздовж силових ліній поля. Поляризоване світло слабкіше взаємодіє з цими диполями в разі його проходження

вздовж силових ліній поля, тобто $\delta I_E < 0$. У плівках з A1-Co відбувається більше розсіювання і деполаризація світла, тому величина δI_E є позитивною. Ця особливість, ймовірно, пов'язана з більш ефективною взаємодією іонів Co^{2+} з електричним полем у порівнянні із взаємодією диполів. Ці іони пов'язані з азобензольними групами не безпосередньо, напрямки зв'язку не співпадають з напрямками фотоіндукованих дипольних моментів. Тому зміна орієнтації диполів, пов'язаних з іонами металу в плівках з A1-Co, в електричному полі може бути протилежною до таких змін в зразках з A1. Експериментальні результати, що представлені на рис.2, свідчать про те, що вплив іонів металу в зразках з A2-Co зменшується у порівнянні з плівками A1-Co. Це пов'язано із збільшенням дипольного моменту азобензольної групи при введенні в її структуру замісника NO_2 . Поворот цього дипольного моменту в зовнішньому електричному полі превалює над зсувом іону кобальту. Зростання характеристичного часу електрооптичного ефекту в зразках з A2 і A2-Co (криві 3, 4, рис. 2) може бути пояснено більш повільним поворотом дипольних моментів, що зумовлено стеричними утрудненнями, спричиненими наявністю бокових замісників в їх структурі.

Застосування поліметинового барвника Dye1 дозволяє змінювати спектральні характеристики електрооптичного ефекту (рис. 3). Спектр поглинання полімерних композитів на основі A1+1 мас.%Dye1 і A1-Co+1 мас.%Dye1 (криві 3, 4, рис. 3) визначається поглинанням поліметинового барвника. Вплив зовнішнього електричного поля на пропускання світла в цих зразках максимальний в діапазоні довжин хвиль, що відповідає максимуму поглинання барвника (криві 3', 4', рис. 3). Максимум спектральної залежності $|\delta I_E|$ батохромно зміщений у порівнянні до аналогічних залежностей в зразках з A1 і A1-Co без барвника (криві 1', 2', рис. 3). Зміна знаку δI_E в зразках з A1-Co+1 мас.%Dye1 (крива 4', рис. 3) в короткохвильовому діапазоні свідчить про адитивність впливів зовнішнього електричного поля на пропускання світла в смугах поглинання барвника і ізомерів азобензольних груп.

Висновки. Параметри електрооптичного ефекту, що спостерігається в полімерних композитах на основі полікомплексів азобензолу, можуть бути змінені методами хімічної модифікації їх структури або складу. До таких методів, зокрема, належать введення координованих металічних іонів, зміна дипольного моменту азобензольного фрагменту шляхом введення в нього замісників різної природи, використання органічних барвників. Представлені результати демонструють можливість зміни величини електрооптичного ефекту, що спостерігається, його знаку і спектральних характеристик. Така гнучкість регулювання параметрів досліджуваного полімерного середовища важлива для його практичного використання в якості оптично активного середовища.

Список використаних джерел

1. Zhao Y., Ikeda T. (Ed.) Smart light-responsive materials. Azobenzene-containing polymers and liquid crystals. Hoboken, NJ: Wiley & Sons, 2009, 522 p.
2. Che P., He Ya., Wang X. Macromolecules, 2005, 38(21), 8657-8663.
3. Rau H. Photoisomerization of azobenzenes. In: Photoreactive organic thin films. Ed. By Z.Sekkat, W.Knoll. San Diego, Academic Press, 2002. 3–104.
4. Davidenko N.A., Davidenko I.I., Savchenko I.A., Popenaka A.N., Baath L.B. J. Appl. Phys., 2008, 103, 094323, 1-5.
5. Davidenko I.I., Savchenko I.A., Popenaka A.N., Shumelyuk A.N., Bedarev V.A. Ferroelectrics, 2007, 352, 158-163.
6. Davidenko I.I. Opt. Mater., 2012, 34, 679-684.
7. Nikolova L., Ramanujam P.S. Polarization Holography. Cambridge University Press, 2009, 256 p.
8. Davidenko N.A., Savchenko I.A., Davidenko I.I., Popenaka A.N., Shumelyuk A.N., Bedarev V.A. Technical Physics, 2007, 52, 451-455.
9. Davidenko N.A., Davidenko I.I., Popenaka A.N., Savchenko I.A. J. Opt. Technol., 2008, 75(8), 532-535.

Надійшла до редколегії 23.04.15

И. Давиденко, д-р физ.-мат. наук, irynadavydenko@gmail.com
КНУ имени Тараса Шевченко, Киев

ХИМИЧЕСКИЕ СПОСОБЫ ВЛИЯНИЯ НА СВОЙСТВА ФОТОАКТИВНЫХ СРЕД НА ОСНОВЕ ПОЛИКОМПЛЕКСОВ АЗОБЕНЗОЛА

Рассмотрены возможности изменения физических свойств полимерных композитов на основе азобензола методами химической модификации структуры поликомплесов и их состава. Основное внимание уделяется изучению возможностей влияния на характеристики электрооптического эффекта, который наблюдается в этих композитах. Среди таких химических методов рассматриваются, в частности, ввод в состав поликомплеса ионов металла, химически связанных с полимерной цепью, изменение дипольного момента азобензольного фрагмента донорными и акцепторными примесями, ввод органического красителя в состав азобензольного полимерного композита. Продемонстрированная гибкость свойств исследованного материала важна для его практического использования в качестве информационной или оптически активной среды.

Ключевые слова: азобензол, полимерный композит, электрооптический эффект, поляризованный свет.

I. Davidenko, Dr. Sci., irynadavydenko@gmail.com
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

CHEMICAL TECHNIQUES OF INFLUENCE ON THE PROPERTIES OF PHOTOACTIVE MEDIA BASED ON AZOBENZENE POLYCOMPLEXES

The possibilities of changes of the physical properties of polymeric composites based on azobenzene by means of chemical modifications of the polycomplexes structure and composition are investigated. The main emphasis was made on the possibilities of adjustment of characteristics of electrooptical effect observed in these composites. Among the methods of chemical modification introduction of metallic ions into the composites structure, change of dipole moment of the azobenzene fragment, change of length of the "spacer" connecting azobenzene fragment to main polymeric chain, introduction of the organic dyes in the azobenzene polymeric composites are considered. Introduction of the metallic ions into the composites structure as well as change of the dipole moment of the azobenzene groups allow to adjust character of interaction of the composites with polarized light resulting in different magnitudes of light scattering and depolarization in the investigated samples. Present results demonstrate possibilities of changes of the value of observed electrooptical effect, its sign and spectral characteristics. The last makes it possible to use for practical purposes the light sources with different wavelength. Demonstrated flexibility of the properties of the investigated media is important for their practical applications as information or optically active media. Dependencies of the parameter of observed electrooptical effect in the samples of investigated polymeric composites on the state of light polarization open perspectives for their using as active media for polarization holography.

Keywords: azobenzene, polymeric composite, electrooptical effect, polarization.