

УКРАИНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

№ 12

Том 80
декабрь
2014

Научный журнал

Основан в январе 1925 года

Выходит 6 раз в год

Зміст

Неорганічна та фізична хімія

- ОРИСИК В.В., БАБИЧУК І.В., ЗБОРОВСЬКИЙ Ю.Л., ОРИСИК С.І., ПЕХНЬО В.І., ВОВК М.В. Комплексоутворення 4-амінобензгідроксамової кислоти з іонами Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} та Zn^{2+} . . . 71
- САФ'ЯНОВА І.С., ГОЛЕНЯ І.О., ПАВЛЕНКО В.О., ФРИЦЬКИЙ І.О. Гетерометалічні комплекси міді(II) металокраунового типу з талієм(I) та свинцем(II) на основі піридин-2-гідроксамової кислоти . . . 78
- ХОМЕНКО Д.М., ДОРОШУК Р.О., ВАЩЕНКО О.В., ЛАМПЕКА Р.Д. Синтез та дослідження комплексу 5-(2-гідроксифеніл)-1,2,4-триазоліа ацетату уранілу . . . 83
- ФЕДОРИЩИН О.С., СТАВИЦЬКА С.С., ГОБА В.Є. Рідкофазний гідроліз оцтовооетилового ефіру на вугіллі різного походження, з різним ступенем окиснення . . . 87

Електрохімія

- СТЕЗЕРЯНСЬКИЙ Е.А., ГУР'ЯНОВА-ДОСКОЧ І.О., ТРАЧЕВСЬКИЙ В.В., ОМЕЛЬЧУК А.О. Вплив водних розчинів амідів на стійкість іонної пари $\{\text{Na}[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]\}^{2-}$. . . 92
- КРУГЛЯК О.С., МИРОНЮК І.С., ШАПОВАЛ Г.С. Механізм дії та визначення превентивної антиоксидантної активності сірковмісних біологічно активних сполук . . . 97

Аналітична хімія

- ТРОХИМЕНКО Г.Ю., ЗАПОРОЖЕЦЬ О.А., ТРОХИМЕНКО О.М. Йодометричне визначення пероксиду водню комбінованим спектроскопічним методом . . . 103
- СИМОНОВА Т.М., ЯНИ М.В., ЛОБЕНКО С.О. Екстракційне виділення тіоціанатних комплексів бісмуту(III) та його спектрофотометричне визначення з використанням двофазних водних систем . . . 108

Органічна хімія

- РОМАНЕНКО М.І., ІВАНЧЕНКО Д.Г., ПАХОМОВА О.О., ШАРАПОВА Т.А., КОРЖОВА А.С. Вивчення реакції 7-замішених 8-гідразинотеофіліну з ацетооцтовим ефіром . . . 113
- КАЛКАМАНОВА О.С., ЛІТВИНОВ Д.О., КАРАТЄЄВ А.М. Кінетичні закономірності синтезу фурилоксипропілциклокарбонату . . . 117

- Показчик до тому 80 Українського хімічного журналу за 2014 рік . . . 121

Содержание

Неорганическая и физическая химия

- ОРИСЫК В.В., БАБИЧУК И.В., ЗБОРОВСКИЙ Ю.Л., ОРИСЫК С.И., ПЕХНЬО В.И., ВОВК М.В. Комплексообразование 4-аминобензгидроксамовой кислоты с ионами Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} и Zn^{2+} . . . 71

САФЬЯНОВА И.С., ГОЛЕНЯ И.А., ПАВЛЕНКО В.А., ФРИЦКИЙ И.О. Гетерометаллические комплексы меди(II) металлокраунового типа с таллием(I) и свинцом(II) на основе пиридин-2-гидроксамовой кислоты	78
ХОМЕНКО Д.Н., ДОРОЩУК Р.А., ВАЩЕНКО А.В., ЛАМПЕКА Р.Д. Синтез и исследование 5-(2-гидроксифенил)-1,2,4-триазиолиацетата уранила	83
ФЕДОРИШИН А.С., СТАВИЦКАЯ С.С., ГОБА В.Е. Жидкофазный гидролиз уксусноэтилового эфира на углях различного происхождения с разной степенью окисления	87
Электрохимия	
СТЕЗЕРЯНСКИЙ Э.А., ГУРЬЯНОВА-ДОСКОЧ И.А., ТРАЧЕВСКИЙ В.В., ОМЕЛЬЧУК А.А. Влияние водных растворов амидов на устойчивость ионной пары $\{Na[Ag(S_2O_3)_2]\}^{2-}$	92
КРУГЛЯК О.С., МИРОНЮК И.Е., ШАПОВАЛ Г.С. Механизм действия и определение превентивной антиоксидантной активности серусодержащих биологически активных веществ	97
Аналитическая химия	
ТРОХИМЕНКО А.Ю., ЗАПОРОЖЕЦ О.А., ТРОХИМЕНКО О.М. Иодометрическое определение пероксида водорода комбинированным спектроскопическим методом	103
СИМОНОВА Т.Н., ЯНЫ М.В., ЛОБЕНКО С.А. Экстракционное извлечение тиоцианатных комплексов висмута(III) и его спектрофотометрическое определение с применением двухфазных водных систем	108
Органическая химия	
РОМАНЕНКО Н.И., ИВАНЧЕНКО Д.Г., ПАХОМОВА О.А., ШАРАПОВА Т.А., КОРЖОВА А.С. Изучение реакции 7-замещенных 8-гидразинотеофиллина с ацетоуксусным эфиром	113
КАЛКАМАНОВА О.С., ЛИТВИНОВ Д.О., КАРАТЕЕВ А.М. Кинетические закономерности синтеза фурфурилоксипропилициклокарбоната	117
Указатель к тому 80 Украинского химического журнала за 2014 год	121

Contents

Inorganic and Physical Chemistry

ORYSYK V.V., BABICHUK I.V., ZBOROVSKII Yu.L., QRYSYK S.I., PEKHNIO V.I., VOVK M.V. Complexation of 4-aminobenzohydroxamic acid with Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} and Zn^{2+} ions	71
SAFYANOVA I.S., GOLENYA I.O., PAVLENKO V.O., FRITSKII I.O. Heterometallic complexes 15-MC _{Cr} ^{II} -5 of thallium(I) and lead(II) based on pyridin-2-hydroxamic acid	78
KHOMENKO D.M., DOROSCHUK R.O., VASHCHENKO A.V., LAMPEKA R.D. Synthesis and investigation of coordination compound of uranyl-5-(2-hydroxyphenyl)-1,2,4-triazolyl acetate	83
FEDORISHIN A.S., STAVITSKAYA S.S., GOBA V.Ye. The liquid-phase hydrolysis of ethyl acetate on the coals of different origins, with varying degrees of oxidation	87

Electrochemistry

STEZERYANSKII E.A., GUR'YANOVA-DOSKOCH I.A., TRACHEVSKII V.V., OMEL'CHUK A.A. Influence of water solutions of amides on the $\{Na[Ag(S_2O_3)_2]\}^{2-}$ ion pair stability	92
KRUGLYAK O.S., MIRONYUK I.Ye., SHAPOVAL G.S. Action mechanism and determination of preventive antioxidant activity of sulfur-containing biological active substances	97

Analytical Chemistry

TROKHYMENKO A.Yu., ZAPOROZHETS O.A., TROKHYMENKO O.M. Iodometric determination of hydrogen peroxide by combined spectroscopic method	103
SIMONOVA T.N., YANY M.V., LOBENKO S.A. The extraction of thiocyanate complexes of bismuth(III) and its spectrophotometric determination using aqueous two-phase systems	108

Organic Chemistry

ROMANENKO N.I., IVANCHENKO D.G., PAKHOMOVA O.A., SHARAPOVA T.A., KORZHOVA A.S. Study of the reaction of 7-substituted 8-hydrazinotheophylline with acetoacetic ester	113
KALKAMANOVA O.S., LITVINOV D.O., KARATEEV A.M. Kinetic regularities of furfuryloxypyrrol cyclocarbonate	117

Index of Volume 80 of Ukrainian Journal of Chemistry for 2014	121
---	-----

УДК 541.49+547.298.71

В.В.Орисик, І.В.Бабічук, Ю.Л.Зборовський, С.І.Орисик, В.І.Пехньо, М.В.Вовк

**КОМПЛЕКСООУТВОРЕННЯ 4-АМІНОБЕНЗГІДРОКСАМОВОЇ КИСЛОТИ
З ІОНАМИ Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} ТА Zn^{2+}**

Синтезовано ряд гідроксаматних та гідроксиматних комплексів Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} та Zn^{2+} складу $\text{K}_2[\text{Zn}(\text{ahba})_2]$ (1), $[\text{Zn}_2(\text{Hahba})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ (2), $[\text{Co}(\text{Hahba})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (3), $[\text{Ni}(\text{Hahba})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (4), $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{ahba})_2\text{Cl}_2]$ (5), $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{ahba})_2(\text{NO}_3)_2]$ (6), де H_2ahba — 4-аміно-*N*-гідроксибензамід (АГБА). За даними ІЧ-, ЕСП- та ЯМР ^1H -спектральних досліджень встановлено, що АГБА взаємодіє з іонами металів по типу *O,O'*-координації. При цьому в нейтральному та слабкокислому середовищі утворюються переважно гідроксаматні комплекси з координацією гідроксамової кислоти в нейтральній (комплекси 5, 6) або монодепротонованій (комплекси 2–4) формі. В середовищі КОН АГБА взаємодіє як діаніон, утворюючи гідроксиматний комплекс 1 аніонного типу. В залежності від природи металу центральний іон формує координаційний вузол у формі тетраедру (Zn^{2+}) або октаедру (Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+}).

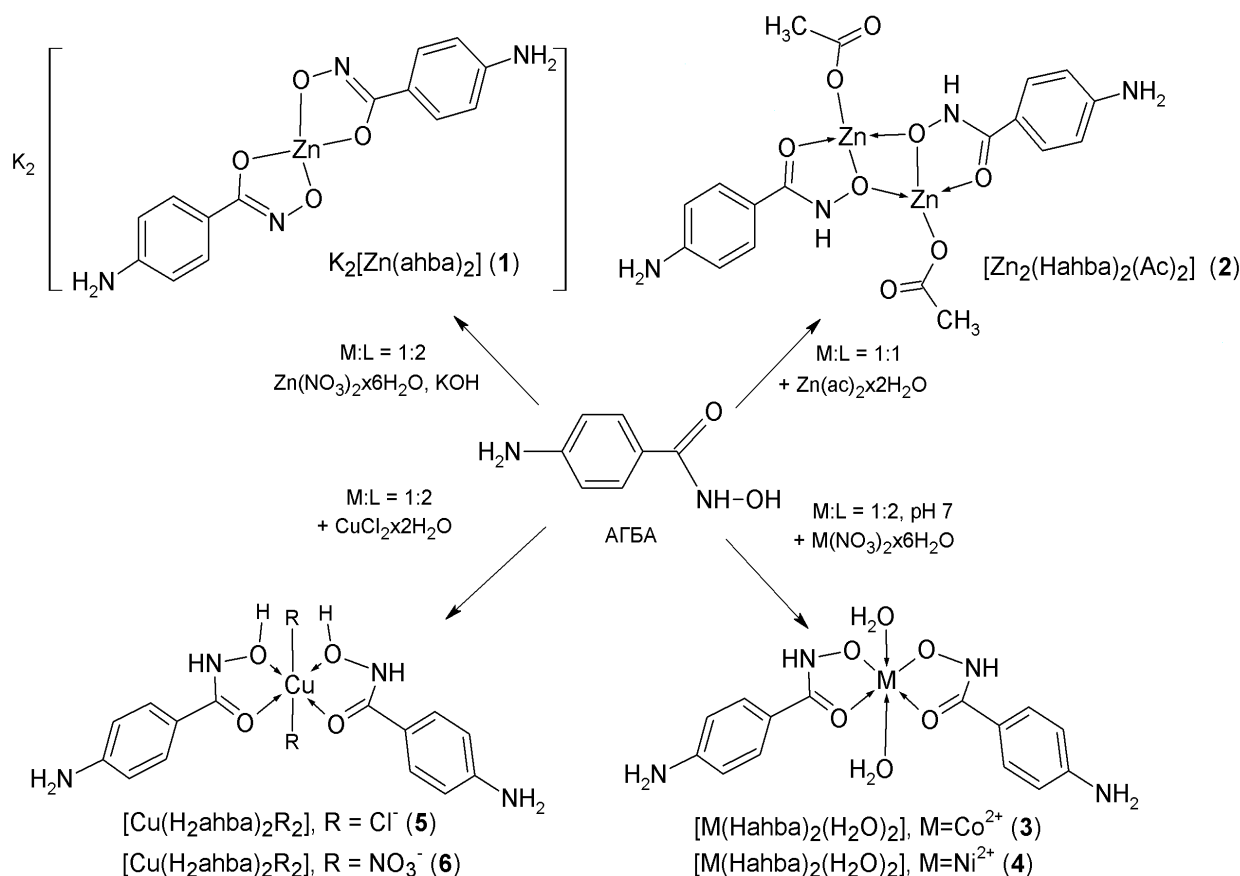
ВСТУП. Гідроксамові кислоти — сполуки загальної формули $\text{R}-(\text{C}=\text{O})-\text{NR}^1\text{OH}$ ($\text{R}, \text{R}^1 = \text{H}, \text{Alk}, \text{Ar}$), що містять карбонільну ($\text{C}=\text{O}$) та оксимну ($\text{N}-\text{OH}$) функціональні групи, завдяки чому є ефективними хелатуючими реагентами. З іонами перехідних металів вони утворюють стійкі комплексні сполуки, до складу яких входять як *O,O'*-бідентатні ліганди в моно- (гідроксамато) або бідепротонованій (гідроксимато) формі [1–5].

Гідроксамові кислоти знаходять широке практичне застосування, насамперед, як аналітичні препарати [6–9] та реагенти для селективної екстракції іонів металів з водних розчинів [10–13]. Крім того, комплексні сполуки з іонами біологічно важливих металів проявляють високу фізіологічну активність. У біологічному середовищі поліфункціональні гідроксамові кислоти здатні інгібувати металовмісні ензими і протеїни. Так, ряд природних і синтетичних гідроксамових кислот виявились ефективними інгібіторами цинк-залежних ензимів матричних протеїназ [14, 15] і гістон деацетилаз [16–18]. Координуючись з пептидним фрагментом, вони здатні зв'язувати в стійкі комплекси іони Zn^{2+} , що розташовані в каталітичному центрі цих ензимів. Гідроксамові кислоти також є інгібіторами ряду інших металозалежних ензимів, зокрема тих, які містять іони Fe^{3+} [19, 20], Ni^{2+} [21], Co^{2+} [22], Mn^{2+} [23] та

Cu^{2+} [24], що робить їх перспективними сполуками для дизайну нових фармацевтичних препаратів і пестицидів. Серед гідроксамових кислот природного походження слід відзначити так звані сідерофори — переносники іонів Fe^{3+} , які відіграють важливу роль у метаболічних процесах мікроорганізмів та рослин [5, 25–27].

У поданій роботі як хелатуючий реагент нами використаний 4-аміно-*N*-гідроксибензамід (АГБА) [28], який містить *N*-гідроксиамідну та аміногрупи, здатні до координації з іонами перехідних металів, а також фрагмент *пара*-амінобензойної кислоти, що відноситься до природного метаболіту і попередника в біосинтезі фолієвої кислоти [29, 30]. На основі АГБА розроблено методи синтезу комплексів із Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} і Zn^{2+} та досліджено їх склад і будову.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Синтез комплексів здійснювали взаємодією АГБА з солями відповідних металів у розчині етанолу. Ідентифікацію отриманих сполук проводили методами елементного аналізу, ІЧ-, ЕСП- та ЯМР ^1H -спектроскопії. Встановлено, що АГБА є ефективним хелатуючим реагентом, що взаємодіє з іонами металів як *O,O'*-бідентатний ліганд, утворюючи стійкі п'ятичленні металоцикли, причому перебіг реакцій комплексоутворення значною мірою залежить від рН середовища. Так, взаємодія АГБА з нітратом цинку при співвідно-



шенні компонентів $M:L=1:1$ у присутності КОН приводить до утворення комплексу 1, який містить дві молекули ліганду в бідепротонованій формі (схема). Оскільки лужне середовище сприяє депротонуванню ліганду, в цих умовах АГБА реагує як діаніон. Натомість взаємодія АГБА з ацетатом цинку при співвідношенні $M:L=1:1$ приводить до біядерного комплексу 2, до складу якого входять дві молекули ліганду в монодепротонованій формі. Два іони цинку в даному комплексі зв'язані між собою атомами кисню депротонованої оксимної групи. Інші вільні координаційні місця в оточенні центрального іона займають ацетат-аніони.

Результатом взаємодії АГБА з нітратами кобальту та нікелю при співвідношенні $M:L=1:2$ є утворення моноядерних комплексів 3 і 4 з аналогічною координацією двох монодепротонованих молекул ліганду (схема). Інші вакантні координаційні місця в оточенні металу займають молекули води. Реакція АГБА з хлоридом та нітратом міді при рН 4–5 приводить до формуван-

ня гідроксаматних моноядерних комплексів 5, 6. Оскільки в кислому середовищі подавляється депротонування АГБА, комплекси 5 і 6, на відміну від 3 і 4, містять дві молекули ліганду в нейтральній (не депротонованій) формі.

Електронні спектри поглинання (ЕСП). Електронний спектр АГБА представляє собою одну широку смугу з максимумом поглинання при 35700 см^{-1} (рис. 1). Розклад її на Гаусові компоненти засвідчив наявність чотирьох складових, що відповідають внутрішньомолекулярним електронним переходам $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$ анілінового фрагмента ($46200\text{--}35700\text{ см}^{-1}$) та $n \rightarrow \pi^*$ -переходам $C=O$ -групи (33600 см^{-1}).

У гідроксаматному комплексі 1 АГБА знаходиться в бідепротонованій формі, яка містить новоутворену $C=N$ -групу, що і викликає, імовірно, зсув максимуму смуги поглинання на 800 см^{-1} у низькочастотну область (рис. 2, а).

ЕСП комплексів 4–6 подібні між собою, що пов'язано з однаковою координацією молекул АГБА до центрального іона металу. Смуги пог-

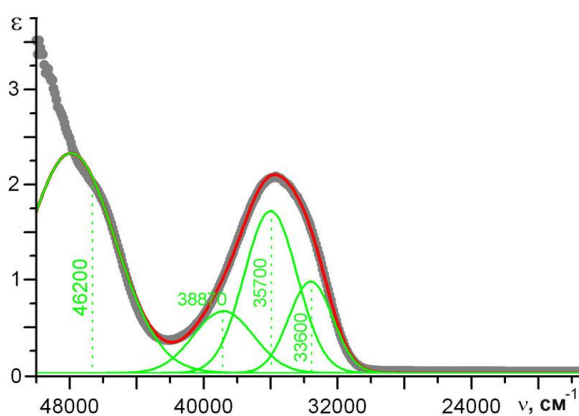


Рис. 1. Електронний спектр поглинання АГБА з розкладом на Гаусові компоненти.

ливання, що відповідають внутрішньолігандним електронним переходам $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$ у аніліновому фрагменті та $C=O$ -групі, зміщені у низькочастотну область на $\Delta\nu = 300\text{—}150\text{ cm}^{-1}$ (рис. 2, б).

Спектроскопія ЯМР 1H . У спектрах комплексів 1 і 2 майже без змін зберігаються характерні для АГБА сигнали ароматичних протонів, а також протонів аміногрупи (5.58—5.63 м.ч.), яка не приймає участі в комплексоутворенні. Слід відзначити, що в обох комплексах відсутні сигнали протонів гідроксильної групи, а в спектрі комплексу 1 — також сигнал NH протона гідроксамідної групи, що пов'язано з їх депротонуванням внаслідок комплексоутворення. Натомість присутній у комплексі 2 сигнал NH протона гідроксамідної групи зазнає значного слабкого зсуву ($\Delta\delta = +0.46$ м.ч.), обумовленого її входженням до складу металоциклу. Окрім цього,

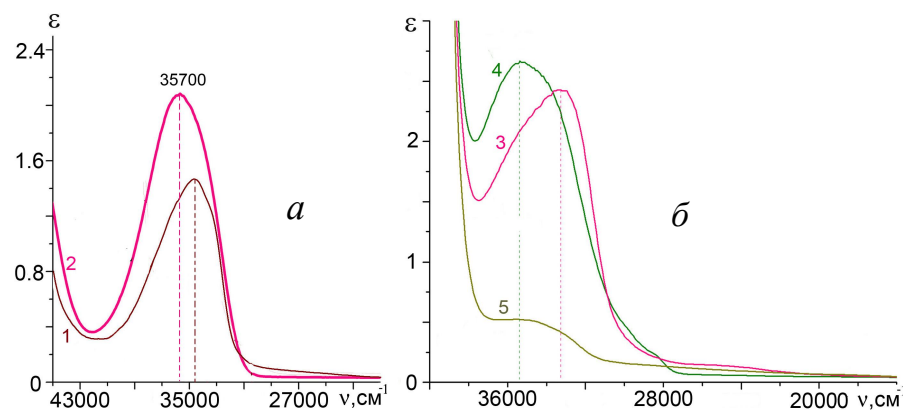


Рис. 2. Електронні спектри поглинання: а — комплексу 1 (1) та АГБА (2); б — комплексів 3–5 (3–5).

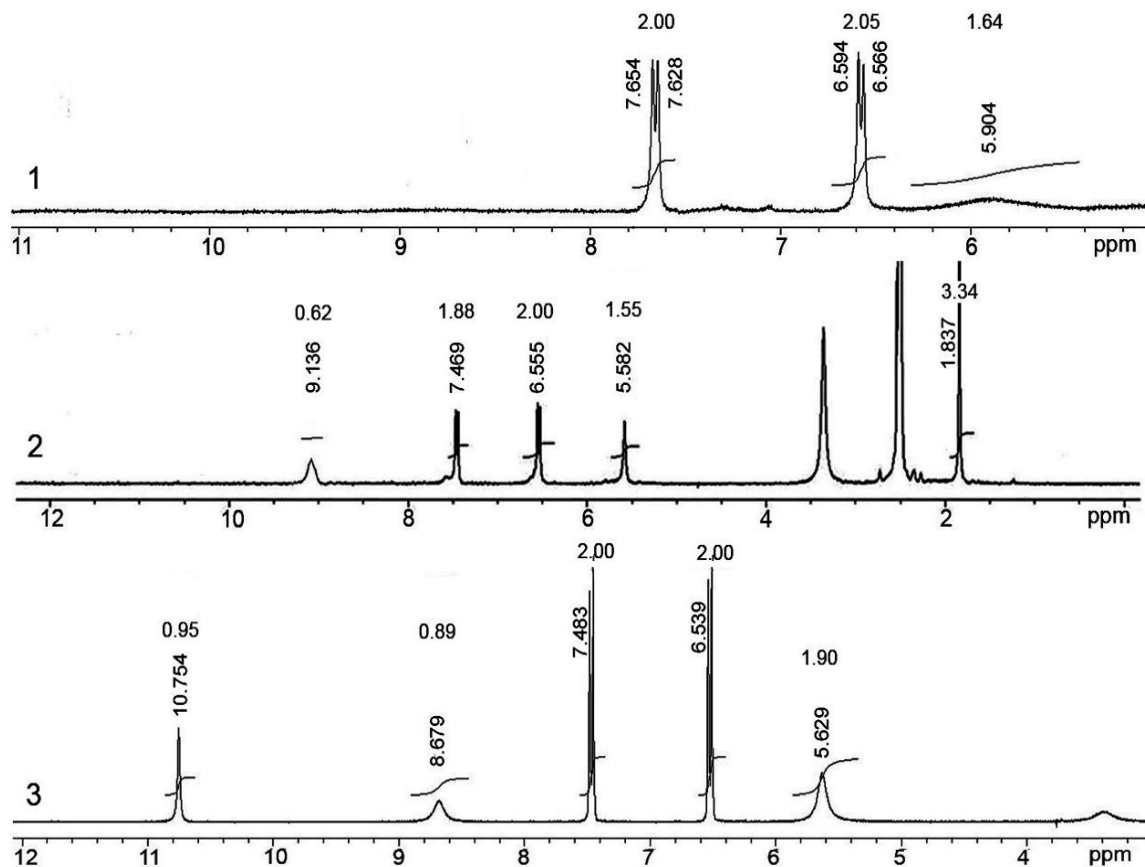
в комплексі 2 спостерігається синглет протонів CH_3 -групи оцтової кислоти при 1.84 м.ч. (рис. 3).

ІЧ-спектроскопія. У високочастотній області ІЧ-спектру АГБА наявні смуги поглинання валентних коливань внутрішньомолекулярного водневого зв'язку при 3634 cm^{-1} , $\nu(NH)$ аміно-і оксимної груп — при 3352 та 3302 cm^{-1} , а також асиметричних і симетричних коливань CH ароматичного ядра при 3084 та 2962 cm^{-1} . Область коливань у діапазоні $200\text{—}1800\text{ cm}^{-1}$ містить ряд смуг поглинання, серед яких характеристичними є деформаційні коливання $\delta(NH)$ аміногрупи (1644 cm^{-1}), валентні $\nu(C=O)$ (1600 cm^{-1}) та коливання $N-O$ оксимної групи при 1092 cm^{-1} . У залежності від специфіки координації АГБА в ІЧ-спектрах комплексів відбувається відповідне зміщення даних смуг поглинання.

Високочастотна область ІЧ-спектра комплексу 1 не містить смуг поглинання валентних коливань OH та NH оксимної групи, що пов'язано з їх депротонуванням при переході АГБА в імідольну та таутомерну форму в процесі комплексоутворення.

На відміну від сполуки 1 у складі комплексу 2 є координований ацетат-аніон, що обумовлює появу інтенсивної смуги поглинання ($C=O$) при 1665 та смуги симетричних валентних коливань CH_3 при 2880 cm^{-1} .

У високочастотній області ІЧ-спектрів комплексів 3 і 4 наявні широкі смуги поглинання в області $3450\text{—}3630\text{ cm}^{-1}$, що відповідають коливанням як внутрішньомолекулярного водневого зв'язку, так і OH координованої води. Валентні коливання OH оксимної групи в ІЧ-спектрі даних комплексів не візуалізовані через її депротонування при комплексоутворенні. Валентні коливання зв'язку $N-H$ груп NH_2 та $NH-OH$ проявляються при $3330/3320$ та $3241/3236\text{ cm}^{-1}$, зміщуючись відносно некоординованого АГБА на $\Delta\nu = -22/32$ та $-61/67\text{ cm}^{-1}$ у низькочастотну область, що викликане хелатним типом координації ліганду до центрального іона металу. Деформаційні коливання зв'язку NH аміногрупи зазнають не-

Рис. 3. Спектри ЯМР ^1H комплексів 1 (1), 2 (2) та АГБА (3).

значного зміщення у високочастотну область на $\Delta\nu = 7\text{--}11\text{ см}^{-1}$, в той час як $\nu(\text{C}=\text{O})$ — у низькочастотну на $5\text{--}7\text{ см}^{-1}$. При цьому площинні деформаційні коливання CH бензольного ядра зазнають суттєвого зміщення в низькочастотну область на $\Delta\nu = -47/44\text{ см}^{-1}$, а валентні коливання $\text{N}-\text{O}$ оксимної групи — на $-32/27\text{ см}^{-1}$, що також пов'язано з хелатним типом координації АГБА. Валентні коливання зв'язків $\text{M}-\text{O}$ виявити неможливо через наявність у спектрі досить інтенсивних смуг поглинання деформаційних коливань $\delta(\text{C}-\text{H})_{\text{ph}}$ та $\delta(\text{C}-\text{C})$, які їх повністю перекривають.

На відміну від сполук 1–4 у комплексах 5 і 6 АГБА координована хелатним способом без депротонування OH оксимної групи, що позначається і на ІЧ-спектрах. У високочастотній області спектрів даних комплексів присутні смуги валентних коливань NH аміно- (3332 см^{-1}) та оксимної (3241 см^{-1}) груп, а також $\nu(\text{OH})_{\text{NHOH}}$ при 3440 см^{-1} . При цьому слід зазначити, що $\nu(\text{NH})$ аміно- та оксимної груп зміщені в спектрах комп-

лексів на $\Delta\nu(\text{NH})_{\text{NH}_2} = 20\text{--}32$, $\Delta\nu(\text{NH})_{\text{NHOH}} = 59\text{--}61\text{ см}^{-1}$ у низькочастотну область, в той час як $\nu(\text{OH})_{\text{NHOH}}$ — у високочастотну область на $20\text{--}30\text{ см}^{-1}$. Область спектрів сполук 5 і 6 у діапазоні частот $200\text{--}1800\text{ см}^{-1}$ відрізняється присутністю в комплексі 6 інтенсивної смуги поглинання при 1380 см^{-1} , що відповідає валентним коливанням $\text{N}-\text{O}$ -зв'язку NO_3 -групи, яка входить у внутрішню сферу комплексу. В ІЧ-спектрі комплексу 5 смуга $\nu(\text{N}-\text{O})_{\text{NO}_3}$ відсутня, натомість у низькочастотній області проявляється інтенсивна смуга поглинання валентних коливань зв'язку $\text{Cu}-\text{Cl}$ при 308 см^{-1} . Як і в попередніх комплексах, смуги поглинання валентних коливань $\text{N}-\text{O}$ зміщені в низькочастотну область на $\Delta\nu = -25/22\text{ см}^{-1}$.

Таким чином, АГБА взаємодіє з іонами Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} за типом O, O' -координації, при цьому в нейтральному та слабкокислому середовищі утворюються гідроксаматні комплекси з координацією ліганду в нейтральній (комплекси 5, 6) або монодепротонованій (комплекси 2–4)

формі. В лужному середовищі АГБА взаємодіє як діаніон, утворюючи гідроксиматний комплекс 1 аніонного типу. Центральний іон, у залежності від природи металу, формує координаційний вузол у формі тетраедру (Zn^{2+}) або октаедру (Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+}).

Отримання комплексів та їх характеристики.

АГБА синтезували взаємодією етилового естеру 4-амінобензойної кислоти з двократним надлишком гідрохлориду гідроксиламіну в розчині метанолу. Вихід 68 %, т.топл. 200–201 °С (197–200 °С [31]).

Знайдено, %: С 55.39, Н 5.41, N 18.33. $C_7H_8N_2O_2$. Обраховано, %: С 55.26, Н 5.30, N 18.41.

Спектр ЯМР 1H , δ , млн $^{-1}$: 5.63 уш.с (2H, NH_2); 6.54 д (2H, $C^{3,5}H$, $J=8.4$ Гц); 7.48 д (2H, $C^{2,6}H$, $J=8.4$ Гц); 8.68 уш.с (1H, NH); 10.75 с (1H, OH). ІЧ-спектр, ν , см $^{-1}$: 3634 внутрішньомолекулярний водневий зв'язок; 3430 $\nu(OH)_{NHON}$; 3352 $\nu(NH)_{NH_2}$; 3302 $\nu(NH)_{NHON}$; 3084 $\nu_{as}(CH)_{Ph}$; 2962 $\nu_s(CH)_{Ph}$; 1644 $\delta(NH)_{NH_2}$; 1600 $\nu(C=O)$; 1556–1503 $\nu(Ph)$; 1407 $\delta(CH)_{plane}$; 1322, 1294 $\nu(C-N)_{NH_2Ph}$; 1188 $\nu(C-N)_{CONHON}$; 1160 $\nu_{as}(Ph)$ асиметричні коливання кільця; 1092 $\nu(N-O)$; 1029 $\nu_s(Ph)$ симетричні коливання кільця; 884 $\delta(C-H)_{Ph}$; 823 $\delta(C-H)_{Ph}$ позаплощинні коливання; 756–631 $\delta(C-H)_{Ph}$; 568 $\delta(N-O)_{NHON}$; 385, 323 $\delta(C-C)$.

Комплекс $K_2[Zn(ahba)_2]$ (1). Суміш, отриману із розчину АГБА 0.0304 г (0.2 ммоль) в 5 мл етанолу і 2 мл 2 М етанольного розчину КОН, додали до розчину 0.0298 г (0.1 ммоль) $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ в 5 мл етанолу при постійному перемішуванні та нагріванні при 30–40 °С протягом 2.5 год. Осад, що утворився, через 25–30 год відфільтрували, промили етанолом, діетиловим етером і висушили в вакуум-ексикаторі над $CaCl_2$. Вихід 0.0262 г (59 %). Т.розкл. ≥ 180 °С.

Знайдено, %: С 37.75, Н 2.81, К 17.69, N 12.49, Zn 14.84. $C_{14}H_{12}K_2N_4O_4Zn$. Обраховано, %: С 37.88, Н 2.72, К 17.62, N 12.62, Zn 14.74.

Спектр ЯМР 1H , δ , млн $^{-1}$: 5.90 уш.с (2H, NH_2); 6.59 д (2H, $C^{3,5}H$, $J=8.4$ Гц); 7.65 д (2H, $C^{2,6}H$, $J=8.4$ Гц). Спектр ІЧ, ν , см $^{-1}$: 3620 внутрішньомолекулярний водневий зв'язок; 3300 $\nu(NH)_{NH_2}$; 3075 $\nu_{as}(CH)_{Ph}$; 2922 $\nu_s(CH)_{Ph}$; 1650 $\delta(NH)_{NH_2}$; 1500–1410 $\nu(Ph)$ та $\delta(CH)_{plane}$; 1275 $\nu(C-N)_{NH_2Ph}$; 1188 $\nu(C-N)_{CONHON}$; 1135 $\nu_{as}(Ph)$ асиметричні коливання кільця; 1071 $\nu(N-O)$, 1020 $\nu_s(Ph)$ симетричні коливання кільця; 864 $\delta(C-H)_{Ph}$; 820

$\delta(C-H)_{Ph}$ позаплощинні коливання; 735–610 $\delta(C-H)_{Ph}$; 545 $\delta(N-O)_{NHON}$; 400, 380 $\delta(C-C)$. Гаусові компоненти ЕСП (ν , см $^{-1}$): 44050, 40100, 37200, 34500, 33000, 30000, 24000.

Комплекс $[Zn_2(Hahba)_2(CH_3COO)_2]$ (2). До розчину 0.0439 г (0.2 ммоль) $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ в 1 мл оцтової кислоти і 5 мл етанолу при 35–40 °С і безперервному перемішуванні поступово додавали розчин АГБА 0.0304 г (0.2 ммоль) в 5 мл етанолу. Отриманий прозорий безбарвний розчин нагрівали при цій температурі протягом 4 год, після чого залишали для кристалізації в захищеному від світла місці. Через 30 днів утворився безбарвний кристалічний осад, який відфільтрували, промили етанолом, діетиловим етером і висушили в вакуум-ексикаторі над $CaCl_2$. Вихід 0.0948 г (86 %). Т.розкл. ≥ 210 °С.

Знайдено, %: С 39.29, Н 3.75, N 10.09, Zn 23.62. $C_{18}H_{20}N_4O_8Zn_2$. Обраховано, %: С 39.22, Н 3.66, N 10.16, Zn 23.73.

Спектр ЯМР 1H , δ , млн $^{-1}$: 1.84 с (3H, CH_3); 5.58 уш.с (2H, NH_2); 6.55 д (2H, $C^{3,5}H$, $J=8.4$ Гц); 7.47 д (2H, $C^{2,6}H$, $J=8.4$ Гц); 9.14 уш.с (1H, NH). Спектр ІЧ, ν , см $^{-1}$: 3620 внутрішньомолекулярний водневий зв'язок; 3300 $\nu(NH)_{NH_2}$; 3255 $\nu(NH)_{NHON}$; 3070 $\nu_{as}(CH)_{Ph}$; 2925 $\nu_s(CH)_{Ph}$; 2880 $\nu_s(CH)_{CH_3}$; 1665 $\nu(C=O)_{acetate}$; 1642 $\delta(NH)_{NH_2}$; 1595 $\nu(C=O)$; 1500–1408 $\nu(Ph)$ та $\delta(CH)_{plane}$; 1275 $\nu(C-N)_{NH_2Ph}$; 1188 $\nu(C-N)_{CONHON}$; 1133 $\nu_{as}(Ph)$ асиметричні коливання кільця; 1071 $\nu(N-O)$; 1020 $\nu_s(Ph)$ симетричні коливання кільця; 864 $\delta(C-H)_{Ph}$; 820 $\delta(C-H)_{Ph}$ позаплощинні коливання; 735–610 $\delta(C-H)_{Ph}$; 545 $\delta(N-O)_{NHON}$; 400, 380 $\delta(C-C)$. Гаусові компоненти ЕСП (ν , см $^{-1}$): 37200, 35000, 33700, 30450, 24000.

Комплекс $[Co(Hahba)_2(H_2O)_2]$ (3). Суміш, отриману із розчину 0.0304 г (0.2 ммоль) АГБА в 10 мл етанолу і 0.5 мл 0.1 М водного розчину KCl, додавали при безперервному перемішуванні і нагріванні (35–40 °С) до розчину 0.0291 г (0.1 ммоль) $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ в 10 мл етанолу. Отриманий прозорий розчин малинового кольору нагрівали на водяній бані при слабкому кипінні зі зворотним холодильником протягом 2 год. Після охолодження розчину, що набув рН ≈ 6 , утворився осад червоного кольору, який відфільтрували, промили етанолом, діетиловим етером і висушили в вакуум-ексикаторі над $CaCl_2$. Вихід 0.0342 г (86 %). Т.розкл. 195–197 °С.

Знайденно, %: С 42.43, Н 4.66, Со 14.73, N 14.15. $C_{14}H_{18}CoN_4O_6$. Обраховано, %: С 42.33, Н 4.57, Со 14.84, N 14.10.

Спектр ІЧ, ν , cm^{-1} : 3623 внутрішньомолекулярний водневий зв'язок $\nu(OH)$ та $\nu(OH)_{H_2O}$; 3330 $\nu(NH)_{NH_2}$; 3241 $\nu(NH)_{NHOH}$; 3029 $\nu_{as}(CH)_{Ph}$; 2991 $\nu_s(CH)_{Ph}$; 1651 $\delta(NH)_{NH_2}$; 1595 $\nu(C=O)$; 1562 $\nu(Ph)$; 1501 $\nu(Ph)$; 1360 $\delta(CH)_{plane}$; 1325 $\nu(C-N)_{NH_2Ph}$; 1270, 1183 $\nu(C-N)_{CONHOH}$; 1150 $\nu_{as}(Ph)$; 1060 $\nu(N-O)$; 1013 $\nu_s(Ph)$ симетричні коливання кільця; 899 $\delta(C-H)_{Ph}$; 823 $\delta(C-H)_{Ph}$ позаплощинні коливання; 723 $\delta(C-H)_{Ph}$; 621 $\delta(N-O)_{NHOH}$; 558, 450, 388 $\delta(C-C)$. Гаусові компоненти ЕСП (ν , cm^{-1}): 35850, 33600, 30600, 26000, 19200, 16000.

Комплекс $[Ni(H_2ahba)_2(H_2O)_2]$ (4). Суміш, отриману змішуванням розчину 0.0304 г (0.2 ммоль) АГБА в 10 мл етанолу і 0.5 мл 0.1 М водного розчину KCl, додавали при безперервному перемішуванні і нагріванні (35–40 °С) до розчину 0.0291 г (0.1 ммоль) $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ в 10 мл етанолу. Одержаний прозорий бірюзовий розчин нагрівали на водяній бані при слабкому кипінні зі зворотним холодильником протягом 2 год. Після охолодження розчину, що набув рН ≈ 6 , утворився осад салатового кольору, який відфільтрували, промили етанолом, діетиловим етером і висушили в вакуум-ексикаторі над $CaCl_2$. Вихід 0.0345 г (87 %). Т.розкл. 183–185 °С.

Знайденно, %: С 42.23, Н 4.66, N 14.19, Ni 14.65. $C_{14}H_{18}N_4NiO_6$. Обраховано, %: С 42.35, Н 4.57, N 14.11, Ni 14.78.

Спектр ІЧ, ν , cm^{-1} : 3621 внутрішньомолекулярний водневий зв'язок; 3320 $\nu(NH)_{NH_2}$; 3236 $\nu(NH)_{NHOH}$; 3030 $\nu_{as}(CH)_{Ph}$; 2935 $\nu_s(CH)_{Ph}$; 1655 $\delta(NH)_{NH_2}$; 1595 $\nu(C=O)$; 1560 $\nu(Ph)$; 1500 $\nu(Ph)$; 1363 $\delta(CH)_{plane}$; 1348 $\nu(C-N)_{NH_2Ph}$; 1270, 1182 $\nu(C-N)_{CONHOH}$; 1150 $\nu_{as}(Ph)$; 1065 $\nu(N-O)$; 1020 $\nu_s(Ph)$ симетричні коливання кільця; 900 $\delta(C-H)_{Ph}$; 820 $\delta(C-H)_{Ph}$; 725 $\delta(C-H)_{Ph}$; 620 $\delta(N-O)_{NHOH}$; 558, 523, 478, 388 $\delta(C-C)$. Гаусові компоненти ЕСП (ν , cm^{-1}): 35280, 33000, 30600, 26000, 19200, 16000.

Комплекс $[Cu(H_2ahba)_2Cl_2]$ (5). До розчину 0.0341 г (0.2 ммоль) $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ в 5 мл етанолу при перемішуванні додавали 0.0609 г (0.4 ммоль) АГБА. Через 5 хв розчин забарвлювався в світло-зелений колір і спостерігалось утворення осаду. Суспензію нагрівали 2 год при температурі 40–50 °С. Після охолодження розчину, що набув рН $\approx 4-5$, випав осад сіро-зеленого кольору, який

відфільтрували, промили етанолом, діетиловим етером і висушили в вакуум-ексикаторі над $CaCl_2$. Вихід 0.1422 г (81 %). Т.розкл. ≥ 10 °С.

Знайденно, %: С 38.20, Н 3.75, Cl 16.04, Cu 14.59, N 12.63. $C_{14}H_{16}Cl_2CuN_4O_4$. Обраховано, %: С 38.32, Н 3.68, Cl 16.16, Cu 14.48, N 12.77.

Спектр ІЧ, ν , cm^{-1} : 3620 внутрішньомолекулярний водневий зв'язок $\nu(OH)$; 3460 $\nu(OH)_{NHOH}$; 3320 $\nu(NH)_{NH_2}$; 3243 $\nu(NH)_{NHOH}$; 3027 $\nu_{as}(CH)_{Ph}$; 2937 $\nu_s(CH)_{Ph}$; 1652 $\delta(NH)_{NH_2}$; 1595 $\nu(C=O)$; 1563 $\nu(Ph)$; 1500 $\nu(Ph)$; 1343, 1322 $\nu(C-N)_{NH_2Ph}$; 1270, 1185 $\nu(C-N)_{CONHOH}$; 1152 $\nu_{as}(Ph)$; 1067 $\nu(N-O)$; 1015 $\nu_s(Ph)$ симетричні коливання кільця; 900 $\delta(C-H)_{Ph}$; 820 $\delta(C-H)_{Ph}$; 725 $\delta(C-H)_{Ph}$; 620 $\delta(N-O)_{NHOH}$; 558, 523, 478, 388 $\delta(C-C)$; 308 $\nu(Cu-Cl)$. Гаусові компоненти ЕСП (ν , cm^{-1}): 45120, 40300, 37250, 34800, 33000, 26900, 23000.

Комплекс $[Cu(H_2ahba)_2(NO_3)_2]$ (6). До розчину 0.0604 г (0.25 ммоль) $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ в 10 мл етанолу при перемішуванні і нагріванні на водяній бані при 40–50 °С додавали АГБА (0.0761 г, 0.5 ммоль). Реакційну суміш нагрівали на водяній бані зі зворотним холодильником при слабкому кипінні протягом 20 хв. Після охолодження світло-зелений осад, що утворився, відфільтрували, промили етанолом, діетиловим етером і висушили в вакуум-ексикаторі над $CaCl_2$. Вихід 0.0910 г (74 %). Т.розкл. ≥ 10 °С.

Знайденно, %: С 34.09, Н 3.40, Cu 12.87, N 16.04. $C_{14}H_{16}CuN_6O_{10}$. Обраховано, %: С 34.19, Н 3.28, Cu 12.92, N 17.09.

Спектр ІЧ, ν , cm^{-1} : 3610 внутрішньомолекулярний водневий зв'язок $\nu(OH)$; 3450 $\nu(OH)_{NHOH}$; 3332 $\nu(NH)_{NH_2}$; 3241 $\nu(NH)_{NH-OH}$; 3020 $\nu_{as}(CH)_{Ph}$; 2967 $\nu_s(CH)_{Ph}$; 1654 $\delta(NH)_{NH_2}$; 1595 $\nu(C=O)$; 1561 $\nu(Ph)$; 1503 $\nu(Ph)$; 1380 $\nu(N-O)_{NO_3}$; 1348 $\nu(C-N)_{NH_2Ph}$; 1270, 1184 $\nu(C-N)_{CONHOH}$; 1152 $\nu_{as}(Ph)$; 1070 $\nu(N-O)$; 1020 $\nu_s(Ph)$ симетричні коливання кільця; 900 $\delta(C-H)_{Ph}$; 819 $\delta(C-H)_{Ph}$; 727 $\delta(C-H)_{Ph}$; 643, 625 $\delta(N-O)_{NHOH}$; 531, 483, 400, 352 $\delta(C-C)$. Гаусові компоненти ЕСП (ν , cm^{-1}): 45120, 40300, 37300, 34600, 33000, 30000, 26000, 23000.

РЕЗЮМЕ. Синтезовано ряд гидроксаматных и гидроксиматных комплексов Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} и Zn^{2+} состава $K_2[Zn(ahba)_2]$ (1), $[Zn_2(H_2ahba)_2(CH_3COO)_2]$ (2), $[Co(H_2ahba)_2(H_2O)_2]$ (3), $[Ni(H_2ahba)_2(H_2O)_2]$ (4), $[Cu(H_2ahba)_2Cl_2]$ (5), $[Cu(H_2ahba)_2(NO_3)_2]$ (6), где H_2ahba — 4-амино-N-гидроксibenзамид (АГБА). По

данным ИК-, ЭСП- и ^1H ЯМР-спектров установлено, что АГБА взаимодействует с ионами металлов по типу O, O' -координации. При этом в нейтральной и слабокислой среде образуются, в основном, гидроксаматные комплексы с координацией АГБА в нейтральной (комплексы 5, 6) или монодепротонированной (комплексы 2—4) форме. В среде КОН АГБА взаимодействует в качестве дианиона, образуя гидроксаматный комплекс 1 анионного типа. В зависимости от электронного строения металла центральный ион формирует тетраэдрический (Zn^{2+}) или октаэдрический (Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+}) координационный узел.

SUMMARY. A series of hydroxamato- and hydroximato- Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} and Zn^{2+} complexes of $\text{K}_2[\text{Zn}(\text{ahba})_2]$ (1), $[\text{Zn}_2(\text{Hahba})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ (2), $[\text{Co}(\text{Hahba})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (3), $[\text{Ni}(\text{Hahba})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (4), $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{ahba})_2\text{Cl}_2]$ (5), $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{ahba})_2(\text{NO}_3)_2]$ (6) composition (H_2ahba — 4-amino-N-hydroxibenzamid, AHBA) have been synthesized. By using IR, UV-Vis and ^1H NMR spectroscopy established that AHBA interacts with metal ions as O, O' -bidentate chelate reagent. In the neutral and weakly acidic medium formed mainly complexes with coordination of AHBA in neutral (complexes 5, 6) or monodeprotonated (complexes 2—4) form. AHBA interacts as dianion in KOH medium; resulting in a complex 1 is formed. Depending on the electronic structure of metal ion, occurs the formation of complexes of tetrahedral (Zn^{2+}) or octahedral (Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+}) geometry.

ЛІТЕРАТУРА

1. Codd R. // *Coord. Chem. Rev.* -2008. -**252**, № 12–14. -P. 1387—1408.
2. Gez S., Luxenhofer R., Levina A. et al. // *Inorg. Chem.* -2005. -**44**, № 8. -P. 2934—2943.
3. Griffith D.M., Szocs B., Keogh T. et al. // *J. Inorg. Biochem.* -2011. -**105**, № 6. -P. 763—769.
4. Sharma N., Kumari M., Kumar V. et al. // *J. Coord. Chem.* -2010. -**63**, № 11. -P. 1940—1950.
5. Edwards D.C., Myneni S.C.B. // *J. Phys. Chem. A.* -2005. -**109**, № 45. -P. 10249—10256.
6. Agrawal Y.R., Roshania R.D. // *Bull. Soc. Chim. Belg.* -1980. -**89**, № 3. -P. 159—174.
7. Bask V.C., Yoe J.H. // *Talanta.* -1966. -**13**, № 5. -P. 735—744.
8. Agrawal S., Khan F., Ganesh S. // *Chem. Materials Res.* -2012. -**2**, № 7. -P. 58—63.
9. Raghunathan M. // *Chem. Sci. Transactions.* -2014. -**3**, № 1. -P. 403—409.
10. Vernon F., Khorassani H. // *Talanta.* -1978. -**25**, № 7. -P. 410—412.
11. Zhang W., Pranolo Y., Urbani M., Cheng C.Y. // *Hydrometallurgy.* -2012. -**119–120**, № 5. -P. 67—72.
12. Pat. 3900551 USA, *Int. Cl. B01d 11/04; C01g 43/00.* -Publ. 19.08.1975.
13. Pat. 5487842 USA, *Int. Cl. C09K 3/00; C22B 3/00; C21B 3/00.* -Publ. 30.01.1996.
14. Chiu Y.-H., Gabriel G.J., Canary J.W. // *Inorg. Chem.* -2005. -**44**, № 1. -P. 40—44.
15. Hou T., Zhang W., Xu X. // *J. Computer-Aided Molecular Design.* -2002. -**16**, № 1. -P. 27—41.
16. Grassadonia A., Cioffi P., Simiele F. et al. // *Cancers.* -2013. -**5**, № 3. -P. 919—942.
17. Schafer S., Saunders L., Eliseeva E. et al. // *Bioorg. Med. Chem.* -2008. -**16**, № 4. -P. 2011—2033.
18. Miller T.A., Witter D.J., Belvedere S. // *J. Med. Chem.* -2003. -**46**, № 24. -P. 5097—5116.
19. Teo J.W.P., Thayalan P., Beer D. et al. // *Antimicrob. Agents Chemother.* -2006. -**50**, № 11. -P. 3665—3673.
20. Hackbarth C.J., Chen D.Z., Lewis J.G. et al. // *Ibid.* -2002. -**46**, № 9. -P. 2752—2764.
21. Upadhyay L.S.B. // *Indian J. Biotechnology.* -2012. -**11**. -P. 381—388.
22. Grant S.K., Green B.G., Kozarich J.W. // *Bioorg. Chem.* -2001. -**29**, № 4. -P. 211—222.
23. Huguet F., Melet A., de Sousa R.A. et al. // *Chem. Med. Chem.* -2012. -**7**, № 6. -P. 1020—1030.
24. Kwak S.-Y., Lee S., Choi H.-R. et al. // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* -2011. -**21**, № 18. -P. 5155—5158.
25. Holmün B.A., Casey W.H. // *Geochim. Cosmochim. Acta.* -1996. -**60**, № 22. -P. 4403—4416.
26. Powell P.E., Szaniszlo P.J., Cline G.R., Reid C.P.P. // *J. Plant Nutrition.* -1982. -**5**, № 4–7. -P. 653—673.
27. Boukhalfa H., Crumbliss A.L. // *BioMetals.* -2002. -**15**, № 4. -P. 325—339.
28. Li Q., da Silva M.F., Jinghua Z., Pombeiro A.J.L. // *J. Organomet. Chem.* -2004. -**689**, № 24. -P. 4584—4591.
29. Wegkamp A., van Oorschot W., de Vos W.M., Smid E.J. // *Appl. Environ. Microbiol.* -2007. -**73**, № 8. -P. 2673—2681.
30. Walsh C.T., Haynes S.W., Ames B.D. // *Nat. Prod. Rep.* -2012. -**29**, № 1. -P. 37—59.
31. Gale G.R., Hynes J.B. // *J. Med. Chem.* -1968. -**11**, № 1. -P. 191—194.

Інститут загальної та неорганічної хімії
ім. В.І.Вернадського НАН України, Київ
Інститут органічної хімії НАН України, Київ

Надійшла 18.07.2014

УДК 541.49

І.С.Саф'янова, І.О.Голень, В.О.Павленко, І.О.Фрицький

ГЕТЕРОМЕТАЛІЧНІ КОМПЛЕКСИ МІДІ(II) МЕТАЛОКРАУНОВОГО ТИПУ З ТАЛІЄМ (I) ТА СВИНЦЕМ (II) НА ОСНОВІ ПІРИДИН-2-ГІДРОКСАМОВОЇ КИСЛОТИ

Синтезовано два комплекси 15-металокраунового-5 типу з інкапсульованими іонами свинцю (II) і талію (I) в середині металомакроциклічного контура, сформованого п'ятьма іонами міді (II). Комплекс $[Pb(ру)Cu_5(o-ricHA-2H)_5(ру)_5](ClO_4)_2$, де $o-ricHA$ — 2-піридингідроксамова кислота, виділено в кристалічній формі та досліджено методом рентгеноструктурного аналізу. Отримання комплексу $15-MC_{Cu}^{II-5}$ з Tl^{1+} підтверджено даними ESI мас-спектроскопії.

ВСТУП. Не дивлячись на те, що гідроксамові кислоти було відкрито Лоссеном ще в 1869 році [1], різноманіття їх координаційно-хімічної поведінки та біологічної активності лишалось відносно малодослідженим до початку 1980-х років, після чого з'явилась значна кількість публікацій відносно біологічної активності, методів одержання та структурної різноманітності металокомплексів на їх основі. Гідроксамові кислоти на сьогодні складають один з найбільш важливих класів слабких органічних кислот з широким спектром фармакологічних та токсикологічних властивостей [2]. В останні роки підвищений інтерес до гідроксаматних лігандів викликає їх здатність до утворення координаційних полімерів [3], а також самоорганізованих обмінних кластерів високої ядерності, насамперед, металокраунів (MC) [3–13] — структурних аналогів краун-ефірів, що містять послідовність $(-M-N-O-)_n$ замість притаманної краун-ефірам послідовності $(-C-C-O-)_n$. Внаслідок особливостей молекулярної будови α -аміногідроксамати здатні утворювати лише п'ятичленні хелатні кільця, в результаті чого відбувається формування гетерополімерних структур типу 15-металокраун-5 (15-MC-5), в яких металомакроциклічний контур може бути утворений металами Cu(II), Ni(II), Zn(II), Mn(III) [3, 10, 11, 15], з можливістю інкапсульовання наступних іонів: Y(III) [13, 16, 17]; Na(I), Ag(I), Pb(II) [13]; Ca(II) [18, 19]; Ln(III) [4, 6, 11, 20–23], UO_2 (IV) [24–26]. За відсутності іонів металів відповідного радіусу α -аміногідроксаматні кислоти утворюють гомоядерні комплекси типу 12-MC-4 із співвідношенням мідь(II) : ліганд = 5:4 [25–29].

Одним з гідроксаматних лігандів, який найбільш широко використовувався для одержання

MC-комплексів, є піридин-2-гідроксамова кислота. На її основі отримано та структурно охарактеризовано гетерометалічні 15-MC-5 сполуки міді (II) з інкапсульованими гадолінієм (III) та європієм (III) [9], уранілом (VI) [14], натрієм (I) і кальцієм (II) [13, 30], свинцем (II) та ртуттю (II) [13]. Також було синтезовано комплекси 15-MC-5 з нікелем (II) та цинком (II) у металомакроциклічному контурі, що містять іони лантаноїдів у центральній порожнині, деякі з таких комплексів охарактеризовані структурно [30]. Щодо гетерометалічних 15-MC-5 комплексів міді (II) або інших металів з талієм (I), то дотепер в літературі не повідомлялося про одержання таких сполук або утворення відповідних частинок у розчині.

У даній статті ми представляємо синтез, структурні та спектральні характеристики 15-MC-5 комплексів міді (II) з піридин-2-гідроксамовою кислотою ($o-ricHA$) складу $[M(ру)_nCu_5(o-ricHA-2H)_5]X_m \cdot n(ру)$ ($ру$ — піридин, L, $X = ClO_4^-$), в яких інкапсульованим металом (M) є Pb^{2+} (сполука 1) та Tl^{1+} (сполука 2).

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТИВ. Синтез ліганду піридин-2-гідроксамової кислоти ($o-ricHA$) здійснено згідно з опублікованою методикою [24]. Комплекси одержували, змішуючи розчини 2-піколінгідроксамової кислоти (0.138 г, 1 ммоль) з $Cu(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (0.370 г, 1 ммоль) у 2 мл метанолу та з наступним перемішуванням утвореної суміші протягом 10 хв при нагріванні. Потім до суміші додавали водні розчини $Pb(ClO_4)_2 \cdot 3H_2O$ (1) (0.092 г, 0.2 ммоль) або $TlNO_3$ (2) (0.053 г, 0.2 ммоль). Утворені зелені розчини відфільтровували, фільтрати залишали випаровуватися на повітрі при кімнатній температурі. Через 24 год отримували осади, які відфільт-

тровували, промивали послідовно етанолом і діетиловим ефіром та висушували на повітрі. Придатні для рентгеноструктурного аналізу кристали сполуки 1 одержували розчиненням осаду в 5 мл піридину з наступною кристалізацією методом повільної дифузії пари діетилового ефіру в розчин сполуки.

Знайдено, %: С 38.19, Н 2.81, N 11.65, Cu 14.42. $C_{70}H_{60}Cl_2Cu_5N_{18}O_{28}Pb$. Розраховано, %: С 38.26, Н 2.75, N 11.48, Cu 14.46. Вихід сполуки 1 — 62 %.

Знайдено, %: С 28.25, Н 1.36, N 12.41, Cu 25.19. $C_{30}H_{20}Cu_5N_{11}O_{13}Pb$. Розраховано, %: С 28.49, Н 1.59, N 12.19, Cu 25.12. Вихід сполуки 2 — 49 %.

Аналіз на вміст вуглецю, азоту та водню проводили з використанням аналізатора МОД-1106 фірми Carlo Erba Strumentazione.

Електроспрей (ESI) мас-спектри записували на приладі Finnigan TSQ 700. Зразки розчиняли у метанолі, концентрація розчинів становила 0.1–1 мг/мл. Іони визначали шляхом сканування в діапазоні m/z 50–1500. Для теоретичного передбачення ізотопного розподілу та інтерпретації експериментальних даних у досліджуваних сполуках використовували комп'ютерну програму Isopro 3.0.

Рентгеноструктурний аналіз здійснювали на автоматичному дифрактометрі Nonius Карра CCD методом Ψ -сканування на MoK_{α} -випромінюванні. Структуру сполуки 1 розшифровували прямим методом з допомогою програми SHELXS-97 та уточнювали в повноматричному варіанті в анізотропному режимі для неводневих атомів за допомогою програми SHELXL-97 [35]. Атоми водню локалізували об'єктивно з диференційних Фур'є-синтезів, їх позиційні та ізотропні термальні параметри включалися в подальші стадії уточнення. Координати С–Н-протонів розраховували з ідеалізованої геометрії відповідних груп, до яких вони входили. Основні експериментальні дані наведено в табл. 1.

$[Pb(py)Cu_5(o-picHA-2H)_5(py)_5](ClO_4)_2 \cdot 3Py$ (1). Повільна дифузія діетилового ефіру в піридиновий розчин комплексу $[PbCu_5(o-picHA-2H)_5](ClO_4)_2$ приводить до утворення продукту $[Pb(py)Cu_5(o-picHA-2H)_5(py)_5](ClO_4)_2 \cdot 3Py$ (рис. 1). Сполука 1 складається з двозарядного катіонного гете-

Т а б л и ц я 1

Основні кристалографічні дані $[Pb(py)Cu_5(o-picHA-2H)_5(py)_5](ClO_4)_2$

Параметри	Значення
Формула	$C_{145}H_{124}Cl_4Cu_{10}N_{37}O_{36}Pb_2$
ММ/г·моль ⁻¹	4152.39
Просторова група	<i>P</i> -1 (2)
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> , Å	16.9166(2), 17.2843(2), 17.7926(3)
α , β , γ , град	101.029(1), 116.031(1), 109.131(1)
<i>V</i> , Å ³	4057.78(10)
<i>Z</i>	1
ρ (розрахунок), г·см ⁻³	1.69916
wR_2 (всі дані)	0.0956

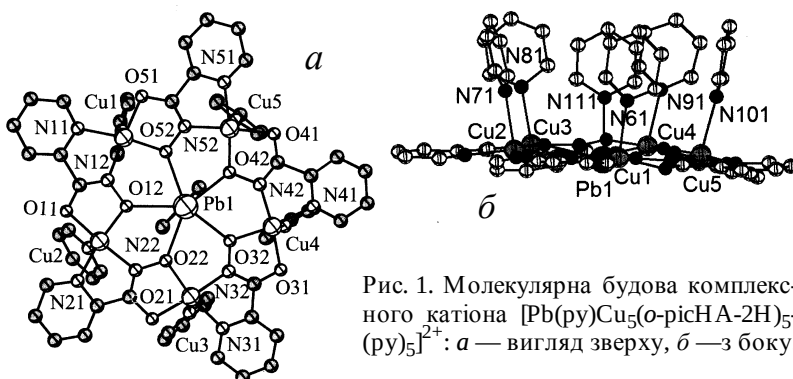


Рис. 1. Молекулярна будова комплексного катіона $[Pb(py)Cu_5(o-picHA-2H)_5(py)_5]^{2+}$: *a* — вигляд зверху, *б* — з боку.

рометалічного комплексу $[Pb(py)Cu_5(o-picHA-2H)_5(py)_5]^{2+}$, позасферних перхлорат-аніонів і сольватованих молекул піридину та проявляє молекулярну топологію 15-металокраун-5 з інкапсульованим іоном свинцю всередині металомакроциклічної порожнини. Комплексний катіон має куполоподібну конформацію. Відхилення атомів від визначеної ними середньоквадратичної площини знаходяться в межах 0.008(1) (Cu5)—0.029(1) Å (Cu2).

Іони міді, координовані молекулами піридину в аксіальних позиціях, мають к.ч. 5 та викривлено тетрагонально-пірамідальне оточення (τ_{1-5} у межах 0.059–0.172) [32]. Екваторіальну площину утворюють донорні атоми кисню та нітрогену, що належать двом різним гідроксаматним лігандам. Відстані Cu–N знаходяться в межах 1.924(10)–2.024(6) Å, а Cu–O — в діапазоні 1.902(7)–1.960(7) Å (табл. 2). В аксіальних позиціях зна-

ходяться піридинові атоми азоту, відстані Cu–N лежать у межах 2.313(12)–2.388(12) Å та є коротшими за відстані Cu–N в описаній структурі сполуки $[\text{PbCu}_5(\text{picHA})_5(\text{py})_6](\text{NO}_3)_2$ [13]. Міжметальні відстані Pb...Cu складають 3.881(1)–4.027(1), Cu...Cu — 4.614(2)–4.647(2) Å.

Іон свинцю координований п'ятьма атомами кисню в екваторіальній площині та піридиновим іоном нітрогену в аксіальній позиції. Координаційне число Pb(II) дорівнює 6, координаційний поліедр — викривлена пентагональна піраміда. Радіус порожнини металокрауна є більшим порівняно з радіусом опублікованої структури, який дорівнює 1.15 Å [13], та становить 1.19 Å [23], що є ідеальним для шестикоординованого іона Pb(II) (1.19 Å). Екваторіальну площину координаційної сфери центральних іонів формують орієнтовані до центру донорні атоми кисню гідроксаматних груп. Екваторіальні відстані Pb–O знаходяться в діапазоні 2.480(6)–2.568(6) Å та є дещо коротшими за відстані Pb–O в структурі [13], які складають 2.491(3)–2.590(3) Å. Аксіальна відстань Pb–N_{py} для комплексу 1 дорівнює 2.478(5) Å. Вихід іона свинцю з площини гідроксаматних кисенів у бік, протилежний до координованого піридину, дорівнює 0.424 Å та є меншим на 0.052 Å від описаної раніше структури [13]. Молекула піридину, зв'язана з центральним атомом порожнини, і п'ять молекул піридину, координовані до іонів міді (II), розташовані по одну сторону металомакроциклу.

У випадку комплексу з талієм (I) нам не вдалося отримати придатні для рентгеноструктурного аналізу кристали. Індивідуальність одержаної сполуки підтверджується задовільними результатами елементного аналізу, а також даними електроспрей мас-спектру, інтерпретація якого підтвердила присутність молекулярного іона досліджуваного металокраунового комплексу та квазімолекулярних іонів.

Оскільки, за нашим припущенням, у молекулі поліядерного комплексу містяться п'ять атомів міді (II) та один атом талію (I), основним критерієм пошуку можливих його фрагментів став характерний ізотопний розподіл сигналів. В електроспрей мас-спектрі комплексу 2 спостерігаються два інтенсивних сигнали, один з яких з $m/z = 1201.7$ відповідає однозарядній комплексній частинці складу $[\text{TCu}_5(\text{o-picHA-2H})_5]^+$ (рис.

Т а б л и ц я 2

Основні довжини зв'язків (Å) та величини кутів (град) у структурі $[\text{Pb}(\text{py})\text{Cu}_5(\text{o-picHA-2H})_5(\text{py})_5](\text{ClO}_4)_2$

Зв'язок	Довжина зв'язку	Кут	Величина кута
Pb(1)–O(111)	2.478(5)	N(12)–Cu(1)–O(52)	91.91(23)
Pb(1)–O(2)	2.480(6)	N(11)–Cu(1)–O(51)	102.23(32)
Pb(1)–O(12)	2.569(7)	N(11)–Cu(1)–N(12)	80.03(34)
Pb(1)–O(22)	2.523(6)	O(51)–Cu(1)–O(52)	84.53(27)
Pb(1)–O(32)	2.520(8)	N(22)–Cu(2)–O(12)	91.65(29)
Pb(1)–O(52)	2.542(7)	N(21)–Cu(2)–O(11)	102.04(35)
Cu(1)–N(11)	2.019(10)	N(21)–Cu(2)–N(22)	80.29(34)
Cu(1)–N(12)	1.983(7)	O(11)–Cu(2)–O(12)	84.84(29)
Cu(1)–O(51)	1.951(6)	N(32)–Cu(3)–O(22)	90.92(33)
Cu(1)–O(52)	1.918(7)	N(31)–Cu(3)–O(21)	102.38(36)
Cu(2)–N(21)	1.991(8)	N(31)–Cu(3)–N(32)	79.99(37)
Cu(2)–N(22)	1.993(9)	O(21)–Cu(3)–O(22)	84.76(32)
Cu(2)–O(11)	1.943(9)	N(42)–Cu(4)–O(32)	92.32(23)
Cu(2)–O(12)	1.913(5)	N(41)–Cu(4)–O(31)	101.88(29)
Cu(3)–N(31)	2.003(10)	N(41)–Cu(4)–N(42)	79.40(34)
Cu(3)–N(32)	1.968(8)	O(31)–Cu(4)–O(32)	83.73(27)
Cu(3)–O(21)	1.960(6)	N(52)–Cu(5)–O(2)	91.90(31)
Cu(3)–O(22)	1.907(8)	N(51)–Cu(5)–O(41)	102.25(33)
Cu(4)–N(41)	2.025(6)	N(51)–Cu(5)–N(52)	80.34(35)
Cu(4)–N(42)	1.924(7)	O(3)–Cu(5)–O(12)	84.25(29)
Cu(4)–O(31)	1.952(8)	O(12)–Pb(1)–O(52)	69.41(21)
Cu(4)–O(32)	1.935(6)	O(52)–Pb(1)–O(2)	70.81(21)
Cu(5)–N(51)	1.996(9)	O(2)–Pb(1)–O(32)	72.86(21)
Cu(5)–N(52)	1.964(7)	O(32)–Pb(1)–O(22)	70.88(23)
Cu(5)–O(2)	1.902(7)	O(22)–Pb(1)–O(12)	70.15(19)
Cu(5)–O(42)	1.961(7)		
Cu(1)–N(61)	2.319(11)		
Cu(2)–N(71)	2.338(17)		
Cu(3)–N(81)	2.332(7)		
Cu(4)–N(91)	2.313(12)		
Cu(5)–N(101)	2.371(15)		

2). Характер розподілу піків в експериментальному ізотопному патерні майже ідеально співпадає з розрахованим. Другий інтенсивний сигнал при $m/z = 518.4$ відповідає двозарядному катіону $[\text{CaCu}_5(\text{o-PyMHA-2H})_5]^{2+}$ і є характерним для багатьох раніше досліджених металокрауно-

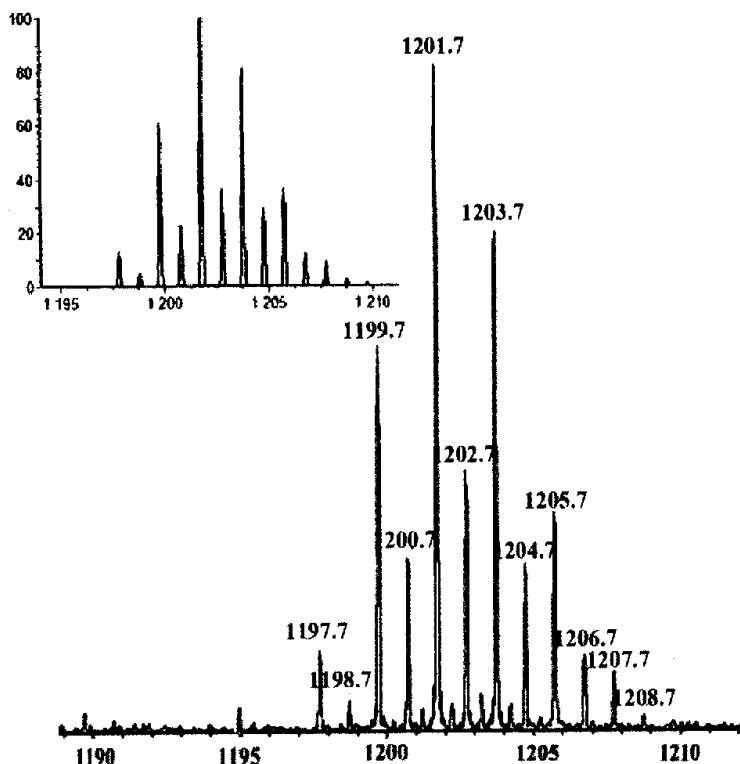


Рис. 2. Фрагмент ESI мас-спектру, який відповідає сигналу частинки $\{[TiCu_5(o\text{-picHA-2H})_5]^{+}\}$, $m/z = 1202.7$; на вкладці — розрахований ізотопний патерн (сполука 2).

вих комплексів на основі *o*-picHA, в яких через присутність домішкових кількостей солей кальцію проявляється даний сигнал, що характеризується високою чутливістю в ESI мас-спектрах.

Таким чином, отримано та ідентифіковано два комплекси 15-металокраунового-5 типу. Вструктурі сполуки 1 прослідковується незначне зменшення на 0.01–0.02 Å екваторіальних та аксіальних відстаней Pb–O та Pb–N порівняно з раніше описаною структурою та збільшення радіуса металомакроциклічної порожнини на 0.04 Å [13].

РЕЗЮМЕ. Синтезовані два комплекси 15-металлокраунового-5 типу з інкапсульованими іонами свинця (II) і таллія (I) в середині металомакроциклічного контура, образованного пятью іонами міді (II). Комплекс $[Pb(py)Cu_5(o\text{-picHA-2H})_5(py)_5](ClO_4)_2$, где *o*-picHA — 2-пиридингидроксаметовая кислота, выделен в кристаллическом виде и исследован методом рентгеноструктурного анализа. Получение комплекса 15-MC_{Cu}^{II}-5 с Tl^{I+} было подтверждено данными ESI масс-спектропии.

SUMMARY. Two complexes of 15-MC-5 type with lead (II) and thallium (I) ions encapsulated in the metalomacrocyclic cavity formed by five copper (II) ions were synthesized. The $[Pb(py)Cu_5(o\text{-picHA-2H})_5(py)_5](ClO_4)_2$, where *o*-picHA — 2-pyridinhydroxamic acid, was obtained in crystalline form and studied by X-ray analysis. The receipt of 15-MC_{Cu}^{II}-5 with Tl^{I+} was proved by ESI mass spectroscopy.

ЛІТЕРАТУРА

1. Lossen H. // Justus Liebig's Ann. Chem. -1869. -150, № 3. -P. 314–322.
2. Marmion C.J., Parker J.P., Nolan K.B. // Comprehensive Inorg. Chem. II: From Elements to Applications / Eds. Jan Reedijk and Kenneth Poeppelmeier. -Dublin: Elsevier, 2013. -Vol. 3. -P. 684–708.
3. Mulcahy C., Dolgushin F.M., Krot K.A. et al. // Dalton Trans. -2005. -№11. -P. 1993–1998.
4. Pecoraro V.L., Stemmler A.J., Gibney B.R. et al. // Metallocrowns: A New Class of Molecular Recognition Agents in Prog. Inorg. Chem. / Ed. K.Karlin. -New York: Pergamon Press, 1996. -45, № 2. -P. 83–177.
5. Parac-Vogt T.N., Pacco A., Nockemann P.S. et al. // Chem. Eur. J. -2005. -12, № 1. -P. 204–210.
6. Bodwin J.J., Cutland A.D., Malkani R.G., Pecoraro V.L. // Coord. Chem. Rev. -2001. -216–217. -P. 489–512.
7. Beissel T., Powers R.E., Parac T.N., Raymond K.N. // J. Amer. Chem. Soc. -1999. -121, № 17. -P. 4200–4206.
8. Gibney B.R., Pecoraro V.L. // Inorg. Synth. / Ed. D.Coucouvanis. -New York: McGraw-Hill Book Company, 2002. -33, № 2. -P. 70–74.
9. Stemmler A.J., Kampf J.W., Kirk M.L. et al. // Inorg. Chem. -1999. -38, № 12. -P. 2807–2817.
10. Jankolovits J., Kampf J.W., Pecoraro V.L. // Polyhedron. -2013. -52. -P. 491–499.
11. Mezei G., Zaleski C.M., Pecoraro V.L. // Chem. Rev. -2007. -107, № 11. -P. 4933–5003.
12. Lim C.S., Jankolovits J., Zhao P. et al. // Inorg. Chem. -2011. -50, № 11. -P. 4832–4841.
13. Seda S.H., Janczak J., Lisowski J. // Eur. J. Inorg. Chem. -2007. -№ 19. -P. 3015–3022.
14. Seda S.H., Janczak J., Lisowski J. // Inorg. Chem. Commun. -2006. -9, № 11. -P. 792–796.
15. Stemmler A.J., Kampf J.W., Pecoraro V.L. // Angew. Chem. -1996. -34–35, № 23. -P. 2841–2843.
16. Zaleski C.M., Cutland-VanNoord A.D., Kampf J.W., Pecoraro V.L. // Cryst. Growth Des. -2007. -7, № 6. -P. 1098–1105.
17. Mezei G., Kampf J.W., Pan S. et al. // Chem. Commun. -2007. -№ 11. -P. 1148–1150.
18. Tegoni M., Furlotti M., Tropiano M. et al. // Inorg. Chem. -2010. -49, № 11. -P. 5190–5201.
19. Stemmler A.J., Barwinski A., Baldwin M.J. et al. // J.

- Amer. Chem. Soc. -1996. -**118**, № 47. -P. 11962, 11963.
20. Tegoni M., Remelli M. // Coord. Chem. Rev. -2012. -**256**, № 1–2. -P. 289—315.
21. Jankolovits J., Lim C.-S., Mezei G. et al. // Inorg. Chem. -2012. -**51**, № 8. -P. 4527—4538.
22. Grant J.T., Jankolovits J., Pecoraro V.L. // Ibid. -2012. -**51**, № 15. -P. 8034—8041.
23. Zaleski C.M., Lim C.S., Cutland-Van N. et al. // Ibid. -2011. -**50**, № 16. -P. 7707—7717.
24. Cutland A.D., Malkani R.G., Kampf J.W., Pecoraro V.L. // Angew. Chem. -2000. -**39**, № 15. -P. 2689—2691.
25. Pacco A., Parac-Vogt T.N., van Besien E. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. -2005. -№ 16. -P. 3303—3310.
26. Seda S.H., Janczak J., Lisowski J. // J. Inorg. Chim. Acta. -2006. -**359**, № 4. -P. 1055—1063.
27. Parac-Vogt T.N., Pacco A., Gorller-Walrand C., Binne-mans K. // J. Inorg. Biochem. -2005. -**9**, № 2. -P. 497—504.
28. Careri M., Dallavalle F., Tegoni M., Zagnoni I. // Ibid. -2003. -**93**, № 3–4. -P. 174—180.
29. Tegoni M., Dallavalle F., Belosi B., Remelli M. // Dalton Trans. -2004. -№ 9. -P. 1329—1333.
30. Choong-Sun Lim, Tegoni M., Jakusch T. et al. // Inorg. Chem. -2012. -**51**, № 21. -P. 11533—11540.
31. Sheldrick G.M. SHELXS-97 and SHELXL-97. -University of Gottingen, 1997.
32. Addison A.W., Rao T.N., Reedijk J. et al. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. -1984. -№ 7. -P. 1349—1356.

Київський національний університет
ім. Тараса Шевченка

Надійшла 08.09.2014

Д.Н.Хоменко, Р.А.Дорошук, А.В.Вашенко, Р.Д.Лампека

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ

5-(2-ГИДРОКСИФЕНИЛ)-1,2,4-ТРИАЗОЛИЛАЦЕТАТА УРАНИЛА

Синтезирован комплекс уранила с дианионом 5-(2-гидроксифенил)-1,2,4-триазолил уксусной кислоты. Установлено, что образование этого координационного соединения происходит также при использовании в качестве исходного лиганда этилового эфира соответствующей кислоты. На основании полученных данных предложен механизм гидролиза, ключевую роль в котором выполняет уранил-ион.

ВВЕДЕНИЕ. Усовершенствование существующих и разработка новых методик разделения и очистки отходов ядерной промышленности стимулирует постоянный интерес исследователей к координационной химии актинидов и, в частности, к соединениям уранила [1–4]. Одним из направлений, разрабатываемых в этой области, является получение гидрофобных полидентатных лигандных систем, способных селективно координироваться определенными ионами тяжелых металлов и переводить их в органическую фазу. Перспективной является также прививка таких лигандов на пористый носитель, что позволяет осаждать ионы металлов на его поверхности.

С другой стороны, люминесцентные свойства соединений уранила интересны с точки зрения как фундаментальных, так и прикладных аспектов, например, для разработки методик качественного и количественного определения урана [5, 6]. Комплексы урана в низких степенях окисления привлекают все большее внимание ученых, поскольку могут катализировать реакции маленьких молекул — CO, N₂, CO₂ [7, 8]. В статье [9] авторы описали полимеризацию разнообразных лактонов, которая катализируется комплексом уранила с 2,6-ди-трет-бутилфенолом, и показали, что ключевую роль в превращении играет центральный атом.

В данной работе сообщается о синтезе 5-(2-гидроксифенил)-1,2,4-триазолил уксусной кислоты (H₃L¹) и ее этилового эфира (H₂L²). Показано, что при взаимодействии полученных лигандов с нитратом либо ацетатом уранила образуется комплекс состава UO₂(HL¹)(H₂O)₂.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Для синтеза комплексов использовали UO₂(NO₃)₂·2H₂O и UO₂(CH₃COO)₂·2H₂O марки ч. Гидразид са-

лициловой кислоты и хлоргидрат моноимидо-эфира малоновой кислоты получали по ранее описанным методикам [10, 11].

Этиловый эфир 5-(2-гидроксифенил)-1,2,4-триазолил уксусной кислоты. К раствору 22.5 г (0.115 моль) хлоргидрата моноимидоэфира малоновой кислоты в 100 мл абсолютного этилового спирта добавили 10.6 г (0.115 моль) триэтиламина. Образовавшийся осадок отфильтровывали, к фильтрату присыпали 15.2 г (0.1 моль) гидразида салициловой кислоты и полученный раствор кипятили на протяжении 24 ч, после чего растворитель упаривали. Сухой остаток перекристаллизовывали из бензола. Выход 16.8 г, 68 %.

Найдено, %: C 57.9; H 5.0; N 17.1. C₁₂H₁₃N₃O₃. Вычислено, %: C 58.3; H 5.3; N 17.0.

5-(2-гидроксифенил)-1,2,4-триазолил уксусная кислота. К 30 мл 1 М раствора гидроксида натрия прибавляли 2.47 г (0.01 моль) H₂L². Полученный раствор перемешивали при комнатной температуре в течение 10 ч, после чего подкисляли 30 мл 1 М раствора хлористоводородной кислоты. Выпавший осадок H₃L¹ отфильтровывали и сушили на воздухе. Выход 1.9 г, 87 %.

Найдено, %: C 54.5; H 4.4; N 19.5. C₁₀H₉N₃O₃. Вычислено, %: C 54.8; H 4.1; N 19.2.

UO₂(HL¹)(CH₃OH)₂. К раствору UO₂(NO₃)₂·2H₂O (0.251 г, 0.5 ммоль) в 10 мл CH₃OH приливали раствор H₃L¹ (0.109 г, 0.5 ммоль) в 10 мл CH₃OH. При медленной кристаллизации в течение двух дней при комнатной температуре из этого раствора выпадали красные кристаллы. Их отфильтровывали, промывали метанолом и сушили на воздухе. Выход UO₂(HL¹)(CH₃OH)₂ составил 51 %. (Следует отметить что использование в данном синтезе UO₂(CH₃COO)₂·2H₂O и H₂L² приводит к образованию аналогичного ком-

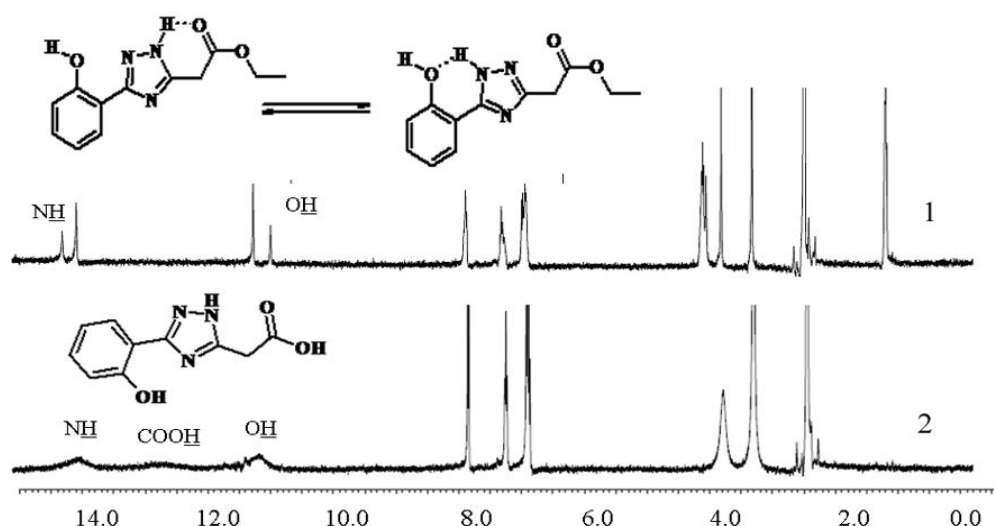


Рис. 1. ПМР-спектры H_2L^2 (1) и H_3L^1 (2) (измерены в $DMSO-d_6$ при комнатной температуре).

плекса с практически тем же выходом реакции).

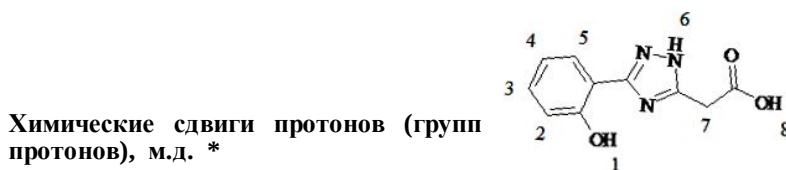
Найдено, %: С 25.8; Н 2.9; N 8.0. $C_{12}H_{15}N_3O_7U$. Вычислено, %: С 26.1; Н 2.7; N 7.6.

Спектры ЯМР 1H измеряли на спектрометре Mercury 400 фирмы Varian (400 МГц) в $DMSO-d_6$. Для отсчета химического сдвига в спектрах ПМР в качестве вторичного эталона использовали центральный сигнал остаточных протонов $DMSO-d_6$ ($\delta = 2.503$ м.д.). ИК-спектры синтезированных соединений в области $400-4000\text{ см}^{-1}$ записывали на приборе Spektrum BX Perkin Elmer (таблетки KBr).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Особенностью ПМР-спектра H_2L^2 , измеренного в $DMSO-d_6$, является удвоение сигналов протонов (при измерении спектра в $CDCl_3$ удвоения не наблюдается). Это объясняется стабилизацией определенных таутомерных форм исследуемого вещества за счет образования ассоциатов с молекулами диметилсульфоксида, а также возможностью существования внутримолекулярных водородных связей (рис. 1). В ПМР-спектре H_3L^1 сигналы не удваиваются из-за присутствия в молекуле карбоксильной группы, способной легко отщеплять протон, что ускоряет таутомерный переход.

При взаимодействии H_3L^1 с ни-

тратом либо ацетатом уранила образуется комплекс $UO_2(HL^1)(CH_3OH)_2$. Лиганд входит в состав данного соединения в виде дианиона, о чем свидетельствуют результаты физико-химических методов исследования (таблица). В ПМР-спектре комплекса исчезают сигналы протонов гидроксильной и карбоксильной групп, а сигналы остальных протонов сдвигаются на 0.07—0.26 м.д. Интересным является то, что сигналы в ПМР-спектре $UO_2(HL^1)(CH_3OH)_2$, измеренном при комнатной температуре, удваиваются, а при нагревании образца коалесцируют (рис. 2). Это, как и в случае H_2L^2 , можно объяснить существованием лиганда в нескольких таутомерных формах. Данный факт позволяет сделать вывод, что ключевую роль в стабилизации таутомеров иг-



Соединение	1	2	3	4	5	6	7	8
H_3L^1	11.27	6.96	7.32	6.96	7.91	14.13	3.84	12.75
$UO_2(HL^1)(CH_3OH)_2$	—	7.09	7.46	6.69	7.99	14.76	3.91	—

* Спектры измерены в $DMSO-d_6$; 1—8 — номера протонов (групп протонов).

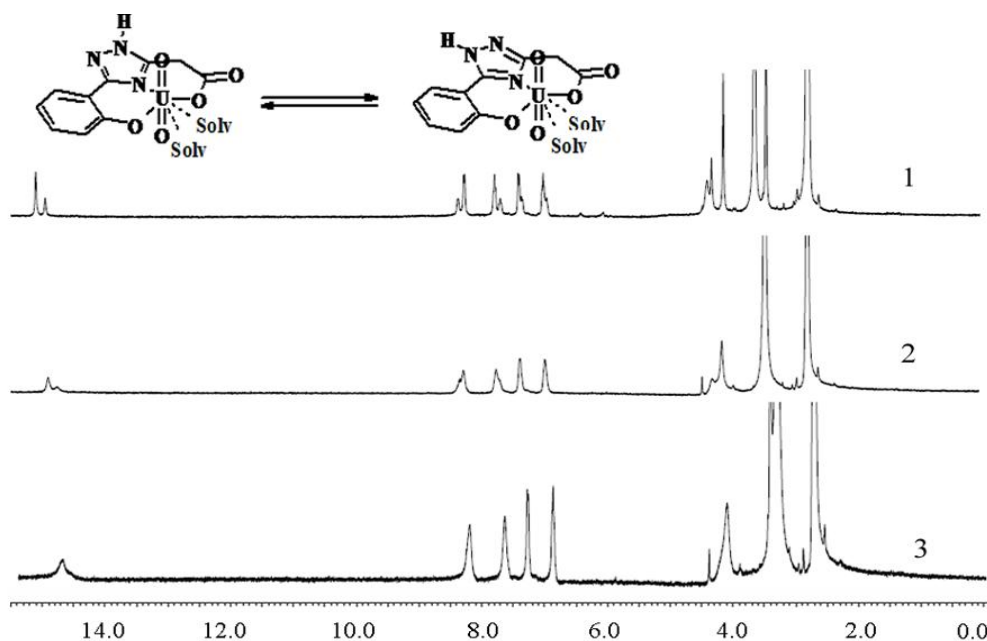
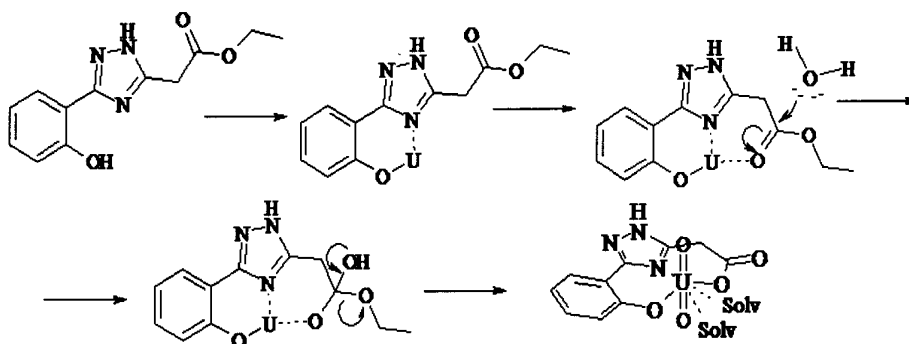


Рис. 2. ПМР-спектры $\text{UO}_2(\text{HL}^1)(\text{CH}_3\text{OH})_2$ (измерены в $\text{DMSO}-d_6$) при разных температурах: 1 — 20; 2 — 50; 3 — 80 °C.

рает образование ассоциатов с молекулами диметилсульфоксида, поскольку существование внутримолекулярных водородных связей в комплексе невозможно из-за координации лиганда через атомы кислорода карбоксильной и оксифенильной групп.

Наличие полосы поглощения $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ в ИК-спектре комплекса при 1603 см^{-1} свидетельствует о депротонировании H_3L^1 по карбоксильной группе и ее участии в образовании координационной связи.

Интересным оказался тот факт, что при взаимодействии H_2L^2 с нитратом уранила также образовался $\text{UO}_2(\text{HL}^1)(\text{CH}_3\text{OH})_2$. Как известно, катализаторами реакции гидролиза могут выступать кислоты, поэтому можно считать, что причиной могла быть азотная кислота, выделяющаяся в результате образования комплекса. Поэтому для проверки этой гипотезы в качестве исходного нами взят ацетат уранила. Продукт этой реакции — $\text{UO}_2(\text{HL}^1)(\text{CH}_3\text{OH})_2$, из чего можно сделать вывод, что катализатором гидролиза выступает именно уранил-ион, который является сильной кислотой Льюиса. Исходя из сказанного вы-



ше можно предположить следующий механизм образования $\text{UO}_2(\text{HL}^1)(\text{CH}_3\text{OH})_2$ (для упрощения изображена только экваториальная плоскость уранила (см. схему)).

РЕЗЮМЕ. Синтезовано комплекс 5-(2-гідроксифеніл)-1,2,4-триазоліл ацетату уранілу. Встановлено, що утворення цієї координаційної сполуки відбувається також при використанні як вихідного ліганду етилового естеру відповідної кислоти. На основі отриманих даних запропоновано механізм гідролізу, ключову роль в якому відіграє ураніл-іон.

SUMMARY. Uranyl complex on the basis of 5-(2-hydroxyphenyl)-1,2,4-triazolyl acetic acid has been synthesized and characterized by spectroscopic methods.

Usage of ethyl ester of triazolyl acetic acid as ligand results in formation of the same complex with corresponding acid. Possible mechanism of hydrolysis of triazolyl acetic acid esters under the influence of uranyl-ion was proposed.

ЛИТЕРАТУРА

1. Marie C., Miguirditchian M., Guillaumont D. et al. // Inorg. Chem. -2011. -**50**, № 14. -P. 6557—6566.
2. Fang Y., Wu L., Liao J. et. al. // RSC Adv. -2013. № 3. -P. 12376—12383.
3. Sather A.C., Berryman O.B., Rebek J.Jr. // Chem. Sci. -2013. -№ 4. -P. 3601—3605.
4. Barber P.S., Kelley S.P., Rogers R.D. // RSC Adv. -2012. -№ 2. -P. 8526—8530.

5. Thangavelu S.G., Andrews M.B., Pope S. J.A., Cahill C.L. // Inorg. Chem. -2013. -**52**, № 4. -P. 2060—2069.
6. Kushwaha S., Rao S.A., Sudhakar P.P. // Ibid. -2012. -**51**, № 1. -P. 267—273.
7. Camp C., Andrez J., Pecaut J., Mazzanti M. // Ibid. -2013. -**52**, № 12. -P. 7078—7086.
8. Takao K., Kato M., Takao S. et. al. // Ibid. -2010. -**49**, № 5. -P. 2349—2359.
9. Walshe A., Fang J., Maron L., Baker R.J. // Ibid. -2013. -**52**, № 15. -P. 9077—9086.
10. Volovel'ski L.N., Knorozova G.V. // J. Gen. Chem. USSR (Engl. Transl.). -1964. -**34**, № 1. -P. 343—347.
11. Органикум. -М.: Мир, 1992. -Т. 2. -С. 474.

Київський національний університет
ім. Тараса Шевченка

Надійшла 12.06.2014

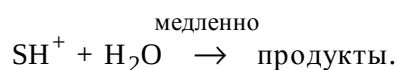
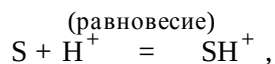
А.С.Федоришин, С.С.Ставицкая, В.Е.Гоба

ЖИДКОФАЗНЫЙ ГИДРОЛИЗ УКСУСНОЭТИЛОВОГО ЭФИРА НА УГЛЯХ РАЗЛИЧНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ С РАЗНОЙ СТЕПЕНЬЮ ОКИСЛЕНИЯ

Впервые изучена каталитическая активность углей из кокосового ореха (карбон) и угля СКНО в зависимости от степени их окисления (количества протоногенных групп на углях). Установлено, что скорость гидролиза определяется наличием и числом кислотных групп угольных катализаторов. С ростом количества протоногенных групп каталитическая активность углей увеличивается, в некоторых случаях линейно.

ВВЕДЕНИЕ. Многочисленные исследования кинетики и механизма гидролиза различных сложных эфиров в кислой и щелочной средах, берущие свое начало еще от классических работ Бертелло и Пеан де Сен-Жилля (1862 г.), сыграли, как известно, и продолжают играть и в настоящее время очень важную роль в развитии целого ряда областей химической науки. Не удивительно поэтому, что результаты указанных исследований широко освещаются во всех фундаментальных руководствах и монографиях не только по химической кинетике и кислотно-основному катализу [1–3], но и по теории строения [4], теории органической химии [5, 6] и др.

Наибольшее, пожалуй, число исследований посвящено выяснению механизма кислотного (и щелочного) гидролиза сложных эфиров, причем для решения этого вопроса широко привлекались различные кинетические, изотопные, резонансные и другие методы [2, 4]. Самой распространенной была схема механизма кислотного гидролиза сложных эфиров, предложенная Ингольдом [3], согласно которой протон на первой стадии гидролиза присоединяется к карбонильному атому кислорода молекулы эфира. В согласии с опытными данными эта стадия нуклеофильной атаки молекулы воды на карбонильный атом углерода являлась наиболее медленной и, следовательно, определяющей стадией процесса. Кислотный гидролиз уксусноэтилового эфира и подобных ему соединений по Ингольду протекает по бимолекулярному механизму, который схематически может быть представлен следующими уравнениями [3]:



В ненасыщенных водных растворах, где эфир не образует отдельной фазы, а второй участник реакции — H_2O находится по отношению к нему в очень большом избытке, скорость кислотного гидролиза (V) определяется таким выражением: $V = K[\text{эфир}][H^+]$. В соответствии с этой формулой при неизменной концентрации катализатора — кислоты в растворе кинетика гидролиза эфиров хорошо описывается уравнением 1-го порядка [3].

Давно уже известно, что гидролиз сложных эфиров катализируется гомогенными кислотами, щелочами, синтетическими катионитами [2, 4], кремнеземистыми, алюмосиликатными и углеродными катализаторами [7–11].

Способность угольных катализаторов ускорять протолитические реакции впервые была установлена еще в начале 60-х годов XX столетия Д.Н.Стражеско с сотрудниками [12–14] на примерах реакций этого типа в растворах — инверсии сахарозы, этерификации, гидролиза эфиров и др.

Следует отметить, что в работах [7–10, 15] и других были систематизированы полученные результаты исследований каталитических свойств окисленных углей (ОУ) на примере довольно большого числа реакций кислотного типа, имеющих промышленно важное значение — парофазного синтеза уксуснобутилового эфира, жидкофазной этерификации различных кислот (уксусной, жирных кислот в жирах) бутиловым спиртом и глицерином, паро- и жидкофазного гидролиза уксусноэтилового эфира, углеводов (сахарозы, мальтозы) в жидкой фазе при низких температурах, парофазной дегидратации спиртов,

гидрирования растительного масла и др.

Найдено, что каталитическая активность (КА) в реакциях кислотного типа присуща только окисленным углям (ОУ), содержащим поверхностные функциональные группы (ПФГ) кислотного характера. Углеродные материалы (УМ), не имеющие этих групп, оказались практически неактивными. Было показано, что каталитическое действие ОУ намного превышает таковое для карбоксильных ионитов и соизмеримо с активностью сильноокислотных катионитов и гомогенных катализаторов типа HCl . Это связывалось [14] с более высокой протоногенностью кислотных ПФГ окисленных углей, чем, например, у ионообменных смол с карбоксильными группами [2, 4].

Подобное обобщение позволило авторам определить основные закономерности катализа протолитических реакций на угольных катализаторах, установить общие принципы регулирования их каталитической активности, целенаправленно подходить к выбору углеродных катализаторов для ускорения тех или иных процессов, а также определить основные факторы, от которых зависят каталитические свойства углей. Таковыми в первую очередь являются: наличие на поверхности активного угля различных функциональных групп ($-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{NH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{SO}_3\text{H}$ и др.); присутствие в углеродных материалах модифицирующих добавок (гетероатомов N, P, S, металлов и их ионов, оксидов, солей); пористая структура активных углей, их структурно-сорбционные характеристики; электрофизические свойства углеродных материалов, строение углеродной матрицы [3, 4, 10].

Именно наличие на ОУ ПФГ кислотного типа, их количество имеет важное значение для протонного катализа. При исследовании зависимости КА от числа каталитически активных центров на углях было найдено [8, 10, 15], что на исходных (водородных) формах, как правило, наблюдается закономерное увеличение КА с ростом общего количества протоногенных групп (величин общей статической обменной емкости, СОЕ). Для отдельных образцов, полученных окислением одного и того же исходного УМ, такие зависимости имеют вид прямых. На рис. 1 это продемонстрировано на примерах реакций этерификации уксусной кислоты бутанолом и гидролиза этилацетата и растительного масла на окисленных углях из фенолформальдегидной смо-

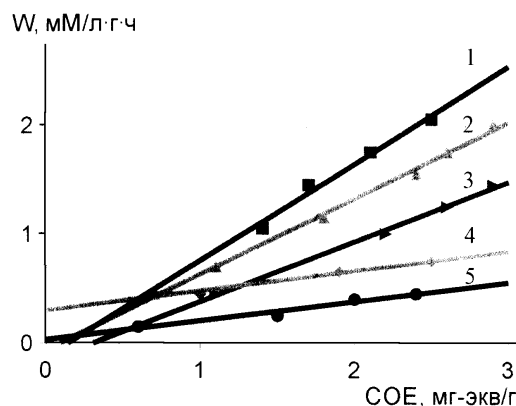


Рис. 1. Зависимость производительности катализатора (W) от общего количества протоногенных групп (СОЕ) в реакциях этерификации уксусной кислоты бутиловым спиртом (1, 4, 5), гидролиза этилацетата (2) и растительного масла (3) на углях, окисленных воздухом: 1 — ФОУ; 2, 3 — СКНО; 4 — БАУ-О; 5 — ДОУ.

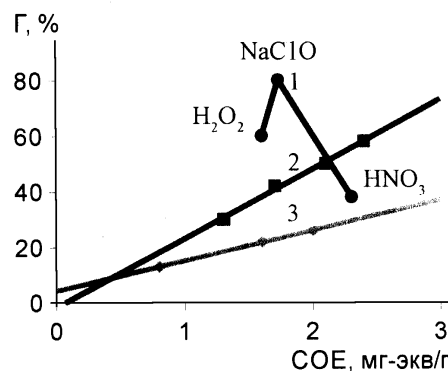


Рис. 2. Каталитическая активность в реакции синтеза уксунобутилового эфира угля СКТ (1), окисленных пероксидом водорода, гипохлоритом натрия или азотной кислотой, а также БАУ (2), ДОУ (3), окисленных воздухом до различной емкости. БАУ — активированный уголь из фенолформальдегидной смолы.

лы (ФОУ), березовом (БАУ-О), древесном техническом ДОУ, СКНО — окисленном угле марки СКН [7, 8, 15, 16].

Пропорциональное повышение КА с ростом количества протоногенных групп наблюдалось только для углей из одного и того же материала, окисленных одинаковым способом до различной емкости. При разной же основе или различных способах окисления сколько-нибудь отчетливой зависимости емкости от КА не наблюдалось (рис. 2) [7, 8, 15, 16].

Одним из путей направленного изменения

каталитических свойств углеродных материалов является введение в их структуру и на поверхность различных гетероатомов — O, N, S, P [7—11, 15, 16]. До недавнего времени мало исследовалось влияние фосфора на свойства УМ [11, 18, 19].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Цель настоящей работы — изучение кислотного катализа реакции гидролиза уксусноэтилового эфира в присутствии углей различной химической природы поверхности — из природного сырья (кокосового ореха марки Aquasarb 607C (Chemviron Carbon), модифицированного кислородом (окисленная форма), синтетического азотсодержащего угля из винилпиридиновой смолы марки СКН [7, 8, 15] и СКС, модифицированного фосфором по разработанной нами методике [18, 20].

Впервые были исследованы каталитические свойства исходных углей из кокосового ореха (Aquasarb 607C Chemviron Carbon) и их окисленных в различных условиях [7, 8, 15, 17] до разной степени окисления форм в жидкофазной реакции гидролиза уксусноэтилового эфира. Для сравнения выбран и уголь СКН с разным СОЕ (от 0.8 до 2.0 мг-экв/г), а также модифицированный фосфором уголь СКС [18, 20].

Исследуемые угли окисляли 25 %-й HNO_3 при кипячении в течение различного времени до достижения разных величин СОЕ [7, 8, 15]. Модифицирование углей фосфорной кислотой осуществляли по методикам, описанным в работах [11, 18—20]. Уголь после обработки фосфором термообрабатывали 1.5 ч в аргоне при 370 °С, охлаждали в аргоне до комнатной температуры и выгружали из электропечи.

Для исследования был выбран 0.4 М водный раствор этилацетата. Гидролиз проводили при температуре кипения раствора 98 °С. О ходе реакции судили по количеству образовавшейся уксусной кислоты в результате гидролиза эфира, концентрацию которой определяли титрованием 0.05 М раствором NaOH, индикатор — фенолфталеин. Время контакта с катализатором составляло во всех опытах 2 ч. Уголь (1 г) помещали в круглодонный реактор, снабженный обратным холодильником, и нагревали до температуры кипения смеси на электроплитке.

Активность катализатора определяли в процентах образовавшейся уксусной кислоты либо характеризовали производительностью (W) ка-

тализатора — количеством кислоты, образовавшейся в единицу времени на единице веса контакта. По полученным данным строили зависимости скорости гидролиза этилацетата (Γ , % или W катализатора, г-моль/ч·л·г_{к-ра}) от величины СОЕ углей. Результаты исследований приведены на рис. 3 и в таблице.

На примере модельной реакции гидролиза этилацетата установлено (рис. 3), что с ростом общего количества протоногенных ПФГ КА ОУ, как правило, увеличивается, причем такие зависимости и для угля 607-С, и для СКН, отображаются прямыми линиями. Подобные закономерности были установлены в работах [15, 16, 7, 8] при использовании углей разного происхождения (рис. 1).

Из рис. 1 и 3, б также видно, что по своей каталитической активности оба типа углей, содержащих кислород (607-С) и с добавками азота (СКН), в изучаемой реакции проявляют практически одинаковую КА в исследуемом ин-

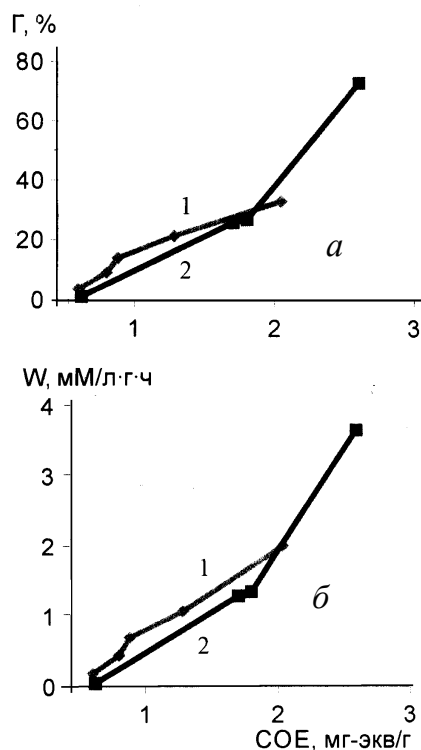


Рис. 3. Зависимость скорости гидролиза (Γ) 0.4 М этилацетата в жидкой фазе (а) и производительности углеродных катализаторов (W) (б) на углях СКН (1) и из кокосового ореха (2), окисленных азотной кислотой, от величины их статической обменной емкости (СОЕ).

Жидкофазный гидролиз 0.4 М этилацетата на углях с разной степенью окисления СОЕ

Уголь	СОЕ, мг-экв/г	C_p , мк-экв/л	Гидро- лиз, %	W, мм/л·г-ра·ч
Карбон 607-С, исходный	0.62	42.3	1.05	0.05
Карбон 607-С, окислен- ный HNO_3	1.7	103.4	25.9	1.29
”	1.8	108.1	27.0	1.35
”	2.6	291.4	72.9	3.64
СКН, исходный	0.6		3.6	0.19
СКН, окисленный HNO_3	0.8	36.3	9.1	0.45
”	0.88	56.2	14.0	0.70
”	1.28	85.7	21.4	1.07
”	2.04		33.0	2.00
СКС, обработанный фосфором	—	185.6	46.4	2.32

П р и м е ч а н и я. Навеска катализатора – 1 г; объем раствора – 25 мл; $T = 98^\circ\text{C}$; время опыта – 2 ч; C_p – концентрация уксусной кислоты.

тервале изменения их СОЕ, в протолитической реакции гидролиза сложного эфира.

Интересно отметить, что модифицирование углей фосфором в несколько раз эффективнее в гидролизе этилацетата, чем введение кислородсодержащих группировок в случае окисленных образцов (таблица). Исходный образец, не содержащий этих добавок, практически неактивен в исследуемой реакции.

ВЫВОДЫ. Анализ экспериментальных данных позволяет заключить, что специфические свойства ОУ при катализе протолитических реакций определяются наличием достаточно большого количества протогенных групп, присоединенных к π -сопряженной конденсированной системе графитоподобных n плоскостей. Из-за делокализации $2p$ -электронов кислорода ПФГ на π -конъюгированной системе и возможной передачи электронного влияния соседних электроотрицательных ПФГ [7, 8, 14, 15] эффективный отрицательный заряд кислорода ПФГ существенно уменьшается. Подобно сильнокислотным катионитам и гомогенным катализаторам это, в свою очередь, приводит к повышенной подвижности протона и обеспечивает высокую кислотность ПФГ ОУ, а значит, и возможность ускорения протолитических реакций.

Как было отмечено выше, КА ОУ при прочих равных условиях с ростом количества кислотных ПФГ увеличивается (в некоторых случаях линейно). Однако вопрос о том, сколько таких ПФГ можно считать оптимальными, специально не обсуждался и остается открытым. По-видимому, стремиться только к повышению количества кислотных ПФГ не следует, так как при высоких степенях окисления существенно уменьшается механическая прочность углей. Вероятно, обычные значения СОЕ ОУ в пределах 2–3 мг-экв/г можно считать приемлемыми для практического использования. Наличие на угольных катализаторах ПФГ разной кислотности способно в известной мере расширить диапазон реакций, где они могут быть использованы, например, в реакции синтеза биодизеля.

РЕЗЮМЕ. Вперше вивчено каталітичну активність вугілля з кокосового горіха (карбон) і вугілля СКНО залежно від ступеня їх окиснення (кількості протоногенних груп на вугіллі). Встановлено, що швидкість гідролізу визначається наявністю і числом кислотних груп вугільних катализаторів. Із зростанням кількості протоногенних груп каталітична активність вугілля збільшується, в деяких випадках лінійно.

SUMMARY. First studied the catalytic activity of coconut coal (carbon) and coal SKNO depending on their degree of oxidation (protonogeny number of groups on the coals). Found that the rate of hydrolysis is determined by the presence and quantity of acid groups of carbon catalysts. With a growing number of groups protonogeny catalytic activity of coal increases, in some cases linear.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мельвин-Хьюз Е.А. Кинетика реакций в растворах. -Л., М.: ГОНТИ, 1938.
2. Willi A.V. Saurekatalytische Reactionen der Organischen Chemie. -Braunschweig: Vieweg Verlag, 1965.
3. Ингольд К.К. Механизм реакций и строение органических соединений. -М.: Изд-во иностр. лит., 1959.
4. Hammett L.P. Physical organic chemistry. -New York; London: Mc Grow Hill Book Comp., 1940.
5. Рейтов О.А. Теоретические основы органической

- химии. -М.: Изд-во Мир, 1965.
6. *Shaleger L.L., Long F.A.* Advances in physical organic chemistry. -London; New-York: Academ. press Inc., 1963. -Vol. 1. -P. 1—33.
 7. *Ставицкая С.С.* Каталитические свойства активных углей, пути их регулирования и использования. -Saarbrucken: Lambert Academю -Publ., 2012.
 8. *Ставицкая С.С.* Селективная сорбция и катализ на активных углях и неорганических ионитах. -Киев: Наук. думка, 2008. -С. 108—128.
 9. *Ставицкая С.С., Картель Н.Т., Стрелко В.В., Бакалинская О.Н.* // Кинетика и катализ. -2007. -**48**, № 4. -С. 643—648.
 10. *Тарковская И.А., Ставицкая С.С.* // Рос. хим. журн. -1997. -**39**, № 6. -С. 44—51.
 11. *Пузий А.М., Ставицкая С.С., Поддубная О.И. и др.* // Теорет. и эксперимент. химия. -2012. -**48**, № 4. -С. 252—256.
 12. *Скрипник З.Д., Стражеско Д.Н.* // Теория ионного обмена и хроматографии. -М.: Наука, 1968. -P. 32—36.
 13. *Стражеско Д.Н., Скрипник З.Д., Тарковская И.А.* Углеродные адсорбенты и их применение в промышленности. -Пермь, 1969. -P. 110—125.
 14. *Стражеско Д.Н.* // Адсорбция и адсорбенты. -1976. -№ 4. -P. 3—14.
 15. *Тарковская И.А.* Окисленный уголь. -Киев: Наук. думка, 1981.
 16. *Тарковская И.А., Ставицкая С.С.* // Теорет. и эксперимент. химия. -1997. -**33**, № 3. -P. 175—179.
 17. *Тарковская И.А., Ставицкая С.С., Стрелко В.В.* // Укр. хим. журн. -1983. -**49**, № 1. -С. 16—20.
 18. *Пузий А.М.* // Теорет. и эксперимент. химия. -2011. -**47**, № 5. -P. 265—278.
 19. *Puziy A.M., Poddubnaya O.I., Martnez-Alonso A. et al.* // Carbon. -2007. -**45**, № 10. -P. 1941—1950.
 20. *Puziy A.M., Poddubnaya O.I., Martnez-Alonso A. et al.* // Ibid. -2005. -**43**, № 14. -P. 2857—2868.

Институт сорбции и проблем эндоэкологии
НАН Украины, Киев

Поступила 08.07.2014

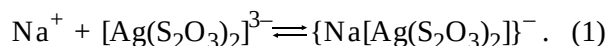
УДК 544.354:544.34 + 543.429.23 + 543.554.4

Э.А.Стезерянский, И.А.Гурьянова-Доскоч, В.В.Трачевский, А.А.Омельчук

**ВЛИЯНИЕ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ АМИДОВ
НА УСТОЙЧИВОСТЬ ИОННОЙ ПАРЫ $\{Na[Ag(S_2O_3)_2]\}^{2-}$**

Методами потенциометрического титрования с натрий-селективным электродом и ЯМР на ядрах ^{23}Na изучены химические равновесия в системе $Ag(S_2O_3)_2^{3-}-NaClO_4$ в водно-амидных средах и определены константы устойчивости ионной пары $\{Na[Ag(S_2O_3)_2]\}^{2-}$. При ионной силе $0.1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ и температуре 25°C константы устойчивости увеличиваются в ряду вода < вода—карбамид < вода—диметилформамид (28.4 , 28.9 и $29.3 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$).

ВВЕДЕНИЕ. Образование внешнесферных комплексных соединений представляет собой пространственное явление. Внутрисферные отрицательно заряженные комплексы часто образуют с присутствующими в растворе катионами внешнесферные ассоциаты в виде ионных пар (ИП), при этом степень образования ИП в растворе возрастает с увеличением заряда частиц [1—3]. Присоединение катионов фонового электролита к многозарядному комплексному аниону изменяет реакционную способность образующихся частиц — ускоряет перенос электронов в гомогенных и гетерогенных реакциях. Так, например, образование ИП катионами щелочных металлов и гексацианидными комплексами Fe(III) и Fe(II) увеличивает токи обмена процесса перезарядки этих комплексов и сдвигает равновесный потенциал в сторону более положительных значений [4, 5]. Процесс переноса электрона при электрохимическом восстановлении тиосульфатных комплексов серебра также зависит от концентрации катионов Na^+ . Токи обмена этой реакции, определенные в растворах с соотношением $Ag:S_2O_3 = 1:25$, где состав внутренней координационной сферы комплекса $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$ не изменяется, возрастают с увеличением содержания катионов натрия. При малых концентрациях катионов Na^+ реакция переноса электрона осложнена предшествующей химической реакцией образования электрохимически активной частицы — ИП $\{Na[Ag(S_2O_3)_2]\}^{2-}$ [6, 7]:



Образование внешнесферных комплексов

характеризуется небольшими величинами констант устойчивости ($K_n = 0.1-50$ [2]), поэтому следует ожидать, что влияние ион-дипольного взаимодействия на внешнесферное комплексообразование будет проявляться сильнее, чем на внутрисферное. Воздействовать на образование ИП можно, изменяя сольватацию ионов и структуру раствора. Для водных растворов это достигается введением некоторых органических соединений, например, амидов — карбамида или диметилформамида (ДМФА). Действие этих амидов на сольватацию ионов и структуру раствора различно. Карбамид разрушает сетку водородных связей воды и изменяет сольватацию ионов [8, 9]. ДМФА — растворитель с высокой сольватирующей способностью, в смеси с водой образует гетероассоциаты, которые разрушают первичную структуру воды и формируют собственную структуру. Катионы натрия Na^+ в смеси вода—ДМФА преимущественно сольватированы молекулами ДМФА [10].

Цель работы — определение констант устойчивости ИП $\{Na[Ag(S_2O_3)_2]\}^{2-}$ в водных, водно-карбамидных и водно-диметилформамидных средах методами ЯМР на ядрах ^{23}Na и потенциометрического титрования с Na^+ -селективным электродом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Исследования проводили в водной, водно-карбамидной ($1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ карбамида) и водно-диметилформамидной (смесь 50:50 % об. воды с ДМФА, молярная доля ДМФА $\chi = 0.189$) средах. Для приготовления растворов использовали бидистиллированную воду. ДМФА очищали вакуумной перегонкой (0.8 кПа , 52°C).

© Э.А.Стезерянский, И.А.Гурьянова-Доскоч, В.В.Трачевский, А.А.Омельчук, 2014

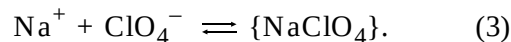
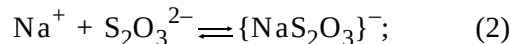
Растворы для измерения спектров ЯМР ^{23}Na в среде вода—ДМФА содержали $1 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$ AgClO_4 , $25 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ($\text{Ag}:\text{S}_2\text{O}_3 = 1:25$) и разное количество NaClO_4 . Аналитическая концентрация ионов Na^+ составляет $0.05\text{--}0.30 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, концентрации растворов NaClO_4 — $0.03\text{--}0.30$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ — $0.015\text{--}0.15 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$.

Растворы для потенциометрического титрования содержали $1 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$ AgClO_4 , $25 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и перхлорат натрия NaClO_4 — $1.8 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$ в исследуемом растворе и $1.00 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$ в титранте. При титровании изменялась только концентрация NaClO_4 . Необходимое значение кислотности ($\text{pH } 9.2 \pm 0.2$) создавали добавлением гидроксида натрия NaOH . Квалификация реактивов ч.д.а.

Спектры ЯМР ^{23}Na снимали на спектрометре Avance 400 (Bruker, Германия) при использовании одноимпульсной последовательности в режиме накопления при температуре $25 \pm 1^\circ\text{C}$. Химические сдвиги (δ , м.д.) определяли относительно стандарта $0.1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ раствора NaCl в D_2O с учетом вклада ионов натрия в составе стеклянной ампулы.

Химические равновесия в исследуемых растворах изучали методом потенциометрического титрования с натрий-селективным электродом. Равновесную концентрацию катионов натрия определяли по величине э.д.с. гальванического элемента, составленного из Na^+ -селективного электрода ЭЛИС-112 (“Измерительная техника ИТ”, РФ) и хлоридсеребряного электрода сравнения ЭВЛ-1 МЗ с насыщенным водным раствором NaCl . Солевой мостик между исследуемым раствором и электродом сравнения заполняли $5 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$ водным раствором NaClO_4 в агар-агаре. Значение э.д.с. при температуре $25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ измеряли иономером И-160 МИ (“ИТ”, РФ) с точностью 0.1 мВ . Исследуемые растворы для удаления следов O_2 продували аргоном после каждого добавления дозы титранта из микробюретки. Гальванический элемент калибровали в водной, водно-карбамидной и водно-диметилформамидной средах с помощью растворов, содержащих $0.01\text{--}1.00 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ NaCl , подщелоченных до $\text{pH} \geq 9.0$ парами аммиака.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. В растворах, содержащих систему $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}\text{—NaClO}_4$, параллельно с реакцией образования ИП $\{\text{Na}[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]\}^{2-}$ (уравнение (1)) протекают реакции образования ИП $\{\text{NaS}_2\text{O}_3\}^-$ и $\{\text{NaClO}_4\}$:



(Применение фигурных скобок для обозначения ИП подчеркивает отличие их природы от сольватированных ионов и молекул).

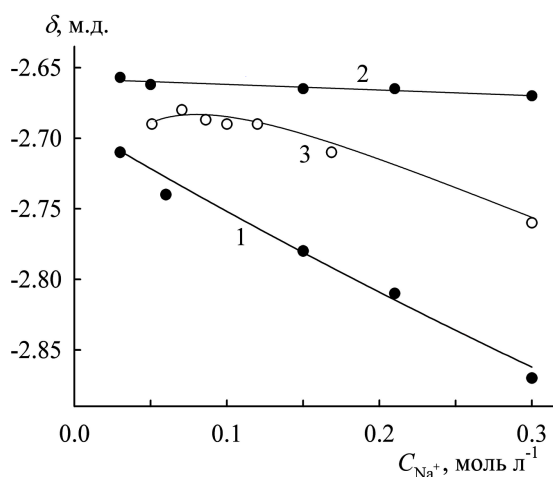


Рис. 1. Зависимость химических сдвигов δ сигналов ЯМР ^{23}Na от концентрации катионов натрия Na^+ в растворах, содержащих NaClO_4 (1); $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (2); $\text{Na}_3\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и NaClO_4 (3). Среда: вода—ДМФА. Точки — эксперимент, линии — расчет.

Константы устойчивости этих ИП устанавливали методом ЯМР ^{23}Na . На рис. 1 приведено изменение химических сдвигов δ от концентрации катионов натрия Na^+ в растворах, содержащих перхлорат NaClO_4 (рис. 1, кривая 1), тиосульфат натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (кривая 2) и систему $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}\text{—NaClO}_4$ ($\text{Na}_3\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и NaClO_4) (кривая 3). Значение наблюдаемого химического сдвига δ для системы $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}\text{—NaClO}_4$ определяется величинами химических сдвигов катионов натрия Na^+ (δ_{Na}), ионных пар $\{\text{Na}[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]\}^{2-}$ (δ_{NaAg}), $\{\text{NaS}_2\text{O}_3\}^-$ (δ_{I}), $\{\text{NaClO}_4\}$ (δ_{II}) и величинами их молярных долей χ соответственно:

$$\delta = \delta_{\text{Na}}\chi_{\text{Na}} + \delta_{\text{NaAg}}\chi_{\text{NaAg}} + \delta_{\text{I}}\chi_{\text{I}} + \delta_{\text{II}}\chi_{\text{II}}. \quad (4)$$

Константы устойчивости ИП находили по изменению химического сдвига от концентрации ионов натрия Na^+ методом нелинейной регрес-

сии с помощью программы EQNMR [11]. Значения химических сдвигов δ_{Na} и δ_{II} , вычисленные по зависимостям δ для раствора NaClO_4 (рис. 1, кривая 1), составили соответственно -2.67 и -5.37 м.д. Рассчитанная величина константы устойчивости ИП $\{\text{NaClO}_4\}$ $K_{\text{II}}=0.21$ (ионная сила $I=0.03\text{--}0.3$ моль·л $^{-1}$) близка к значениям констант, определенным методом Рамановской спектроскопии для концентрированных водных растворов NaClO_4 : 0.37 (4 моль·л $^{-1}$) [12] и 0.27 (насыщенный раствор) [13].

Величина константы устойчивости ИП $\{\text{Na}[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]\}^{2-}$ K_{NaAg} рассчитана с использованием значений химических сдвигов δ для системы $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}\text{--NaClO}_4$ (рис. 1, кривая 3) с учетом расчетных значений δ_{Na} , δ_{II} , K_{II} и не меняющимся от концентрации катионов натрия вкладом δ_{I} (кривая 2). Значение K_{NaAg} составило 25.7 ($I=0.08\text{--}0.15$ моль·л $^{-1}$). Зависимости $\delta\text{--}C_{\text{Na}}$, рассчитанные на основании определенных констант устойчивости (линии 1, 3 на рис. 1), близки к экспериментальным значениям.

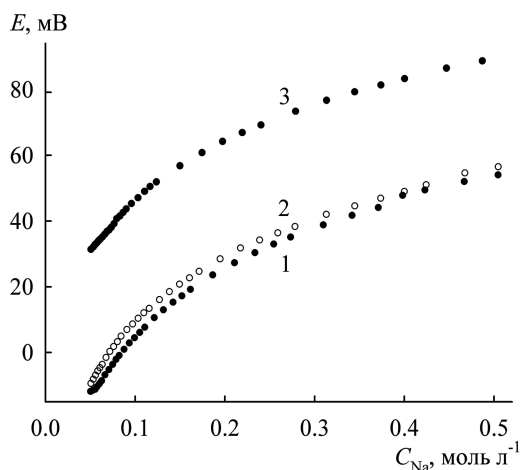


Рис. 2. Кривые потенциометрического титрования с Na^+ -селективным электродом в водной (1), водно-карбамидной (2) и водно-ДМФА (3) средах.

Кривые потенциометрического титрования с Na^+ -селективным электродом приведены на рис. 2. Обработка кривых проведена с использованием программы CLINP 2.1 [14] с учетом химических равновесий по уравнениям (1)–(3). При этом использованы значения констант устойчивости ИП — $K_{\text{II}}=0.21$ для $\{\text{NaClO}_4\}$ и $K_{\text{I}}=1.45$ для $\{\text{NaS}_2\text{O}_3\}^-$ [15]. Адекватность моделей

равновесий в растворах оценена по критерию χ^2 . Экспериментальная величина $\chi^2_{\text{эксп}}$ найдена по уравнению

$$\chi^2_{\text{эксп}} = \sum_{k=1}^N w_k \Delta_k^2, \quad (5)$$

где k — номер точки кривой титрования; N — число точек; $w_k = 1/\sigma_{\lg[\text{Na}]}$ — статистический вес k -го измерения; $\sigma_{\lg[\text{Na}]}$ — среднее квадратическое отклонение $\lg[\text{Na}]$; $\Delta_k = \lg[\text{Na}]_{\text{расч}} - \lg[\text{Na}]_{\text{эксп}}$ — невязка между рассчитанным по модели и измеренным значениями $\lg[\text{Na}]$. Значение $\sigma_{\lg[\text{Na}]}$ обусловлено точностью измерений э.д.с. элемента 0.1 мВ, при расчетах принято равным 0.0017 . Модель являлась адекватной эксперименту при выполнении неравенства $\chi^2_{\text{эксп}} < \chi^2_f(0.05)$, где $\chi^2_f(0.05)$ — 5%-я точка распределения χ^2 для $f=N-z$ степеней свободы, $z=1$ — число рассчитываемых констант равновесия.

Анализ результатов потенциометрического титрования показал, что модель равновесий в растворе, описываемых уравнениями (1)–(3), адекватна до значения общей концентрации катионов натрия ≈ 0.2 моль·л $^{-1}$. Величины э.д.с. гальванического элемента измерены при разной концентрации NaClO_4 и, соответственно, разной ионной силе раствора I . Для учета влияния величины I в узком интервале концентраций перхлората натрия NaClO_4 по величинам э.д.с. рассчитано значение K_{NaAg} ИП $\{\text{Na}[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]\}^{2-}$, которое отнесено к величине I раствора, среднего в этом интервале концентраций.

Концентрационная константа устойчивости β_{C} в общем случае зависит от ионной силы раствора I . Взаимосвязь концентрационной β_{C} и термодинамической констант устойчивости β_0 описывается уравнением Васильева [16]:

$$\lg \beta_{\text{C}} - \frac{\Delta z^2 A I^{1/2}}{1 + 1.6 I^{1/2}} = \lg \beta_0 + bI, \quad (6)$$

здесь $A = 1.825 \cdot 10^6 (\epsilon T)^{-3/2}$ моль $^{-0.5}$ ·л $^{0.5}$ ·К $^{1.5}$ — константа уравнения предельного закона Дебая–Хюккеля; ϵ — диэлектрическая проницаемость растворителя; b — эмпирическая константа. Для водных растворов при 25°C $A = 0.509$ моль $^{-0.5}$ ·л $^{0.5}$ [17]; Δz^2 — алгебраическая сумма квадратов зарядов ионов, которая для реакции (1) равна $\Delta z^2 = -6(-2^2 - (-3^2 + 1^2))$.

Константы устойчивости ИП $\{Na[Ag(S_2O_3)_2]\}^{2-}$ в водных растворах амидов с разной ионной силой I

Среда	$\lg \beta_0$	K , л·моль $^{-1}$	I , моль·л $^{-1}$	Метод
Вода	1.96 (0.02)*	18.2 (1.80)	0.09–0.15	Гидродинамическая
Вода—карбамид	—	25.0 (2.42)	0.11–0.15	вольтамперометрия
Вода—ДМФА	—	28.0 (2.20)	0.11–0.12	[6], [7]
Вода—ДМФА	—	25.7 (2.31)	0.08–0.15	ЯМР ^{23}Na
Вода	2.34 (0.02)	28.4 (1.89)	0.1	Потенциометрия
Вода—карбамид	2.37 (0.02)	28.9 (1.94)	0.1	с Na-селективным
Вода—ДМФА	2.38 (0.02)	29.3 (1.84)	0.1	электродом

* В скобках приведены величины стандартных отклонений.

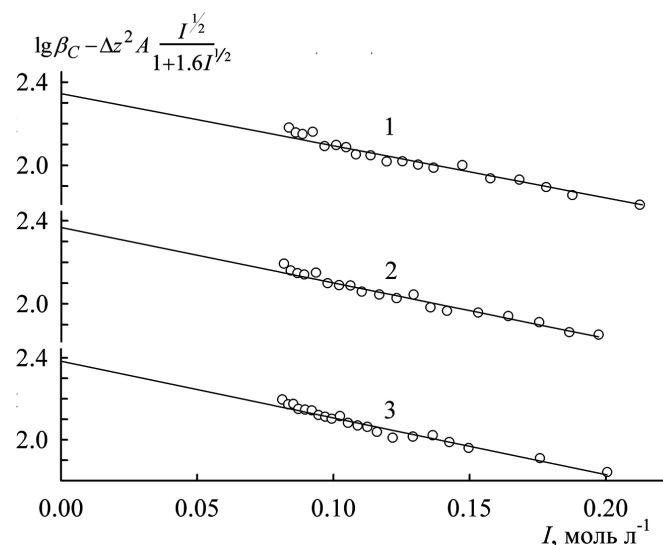


Рис. 3. Зависимости констант устойчивости ИП $\{Na[Ag(S_2O_3)_2]\}^{2-}$ от ионной силы раствора. Обозначение рабочих сред, как на рис. 2.

Экспериментальные зависимости констант устойчивости ИП $\{Na[Ag(S_2O_3)_2]\}^{2-}$ приведены на рис. 3. Зависимость линейна, значения констант устойчивости при нулевой ионной силе $\lg \beta_0$ определены при экстраполяции прямой на ось ординат ($I=0$). Полученные величины приведены в таблице. Значения констант устойчивости ИП $\{Na[Ag(S_2O_3)_2]\}^{2-}$, определенные разными методами, при ионной силе $I=0.1$ близки по величине и возрастают в ряду: вода < вода—карбамид < вода—диметилформамид.

РЕЗЮМЕ. Методами потенціометричного титрування з натрій-селективним електродом і ЯМР на ядрах ^{23}Na вивчено хімічні рівноваги в системі $Ag(S_2O_3)_2^{3-}-NaClO_4$ у водно-амідних середовищах і визначено константи стійкості іонної пари $\{Na[Ag(S_2O_3)_2]\}^{2-}$. При іонній силі $0.1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ і температурі $25^\circ C$ константи стійкості збільшуються в наступній послідовності: вода < вода—карбамід < вода—диметилформамід (28.4 , 28.9 і $29.3 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$).

SUMMARY. Chemical equilibria in the system $Ag(S_2O_3)_2^{3-}-NaClO_4$ in water-amide solutions have been studied by potentiometric titration with a sodium — selective electrode and ^{23}Na NMR methods. Stability constants of ion pair $\{Na[Ag(S_2O_3)_2]\}^{2-}$ have been determined. At an ionic strength of $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ and a temperature of $25^\circ C$, stability constants increase in the order water < water—urea < water—dimethylformamide (28.4 , 28.9 and $29.3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$).

ЛИТЕРАТУРА

1. Бек М. Химия равновесий реакций комплексообразования. -М.: Мир, 1973.
2. Миронов В.Е., Исаев И.Д. Введение в химию внешнесферных комплексных соединений металлов в растворах. -Красноярск: Изд-во Краснояр. ун-та, 1986.
3. Кравцов В.И. Равновесие и кинетика электродных реакций комплексов металлов. -Л.: Химия, 1985.
4. Peter L.M., Durr W., Bindra P., Gerischer H. // J. Electroanal. Chem. -1976. -**71**, № 1. -P. 31—50.
5. Bindra P., Gerischer H., Peter L.M. // Ibid. -1974. -**57**, № 3. -P. 435—438.
6. Стезержанский Э.А., Гурьянова-Доскоц И.А., Омельчук А.А. // Укр. хим. журн. -2010. -**76**, № 1. -С. 34—39.
7. Стезержанский Э.А., Гурьянова-Доскоц И.А., Омельчук А.А. // Там же. -2012. -**78**, № 2. -С. 106—109.
8. Вандышев В.Н. // Журн. физ. химии. -2008. -**82**, № 6. -С. 1089—1092.
9. Королев В.П. // Журн. структур. химии. -2008. -**49**, № 4. -С. 688—695.
10. Kobara H., Wakisaka A., Takeuchi K., Ibusuki T. // J. Phys. Chem. B. -2003. -**107**, № 43. -P. 11827—11829.
11. Hynes M.J. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. -1993. -№ 2. -P. 311—312.
12. Frost R.L., James D.W., Appleby R., Mayes R.E. // J. Phys. Chem. -1982. -**86**, № 19. -P. 3840—3845.
13. Guo X., Shou J.J., Zhang Y.H., Reid J.P. // Analyst. -2010. -**135**, № 3. -P. 495—502.

14. *Холин Ю.В.* Количественный физико-химический анализ комплексообразования в растворах и на поверхности химически модифицированных кремнеземов: содержательные модели, математические методы и их приложения. -Харьков: Фолио, 2000.
15. *Manuela Santos M., Pinto J.D.L., Ferreira J.B., Guedes de Carvalho R.A.* // J. Solution Chem. -1975. -4, № 1. -Р. 31—35.
16. *Васильев В.П.* Термодинамические свойства растворов электролитов. -М.: Высш. шк., 1982.
17. *Справочник по электрохимии* / Под. ред. А.М.Сухотина. -Л.: Химия, 1981.

Институт общей и неорганической химии
им. В.И.Вернадского НАН Украины, Киев
Институт металлофизики им. Г.В.Курдюмова
НАН Украины, Киев

Поступила 18.06.2014

О.С.Кругляк, И.Е.Миронюк, Г.С.Шаповал**МЕХАНИЗМ ДЕЙСТВИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРЕВЕНТИВНОЙ АНТИОКСИДАНТНОЙ АКТИВНОСТИ СЕРУСОДЕРЖАЩИХ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ**

Методом дифференциальной импульсной вольтамперометрии исследована превентивная антиоксидантная активность серусодержащих биологически активных веществ (БАВ). Об эффективности исследуемых БАВ в качестве превентивных антиоксидантов можно судить по разности сродства к электрону двухвалентного железа и БАВ. С помощью измеренных в одинаковых условиях потенциалов восстановления этих соединений установлены относительные величины их эффективности. По величине сдвига потенциала восстановления двухвалентного железа в присутствии БАВ одинаковой концентрации сделано заключение об относительной прочности образующихся комплексов с каждым из исследуемых БАВ. Показана перспективность использования электрохимического подхода для изучения механизма действия и определения превентивной антиоксидантной активности БАВ.

ВВЕДЕНИЕ. Интерес ученых к окислительно-восстановительным реакциям органических соединений в настоящее время вызван особенностями их протекания в биологических системах под влиянием активных форм кислорода (АФК), которые инициализируют перекисное окисление липидов (ПОЛ) и перекисную модификацию макромолекул белка. Этим обусловлены многочисленные исследования антиоксидантной активности биологически активных веществ (БАВ) [1—3], связанные с возможностью использования их результатов для поддержания антиоксидантной системы организма, нормализации обмена веществ, оздоровления и торможения процессов старения [4, 5].

По принципу действия антиоксиданты могут быть цепь обрывающими — снижающими уровень АФК путем обрыва цепных реакций окисления органических веществ, а также превентивными — реагирующими с ионами металлов переменной валентности, ингибируя их участие в реакциях Фентона, приводящих к образованию АФК.

В системе антиоксидантной защиты организма важная роль отводится серусодержащим соединениям. Они в первую очередь подвергаются окислению АФК, предохраняя таким образом функциональные группы биологических молекул и клеточных мембран.

Исследование антиоксидантной активности *in vivo* сопряжено с влиянием большого числа разнообразных взаимосвязанных процессов, стабилизация которых в условиях экспериментов на

животных и даже на бактериях является весьма проблематичной [6]. Очевидно, поэтому наблюдается непрерывное расширение круга исследований *in vitro* с использованием различных физико-химических методов [7—9]. Причем объектами этих исследований являются как синтетические, так и природные антиоксиданты, участвующие в системе защиты организма от так называемого “кислородного стресса” [10, 11].

С нашей точки зрения, достаточно корректно судить об антиоксидантной активности БАВ на молекулярном уровне можно на основании изучения реакций окисления этих соединений активными формами кислорода, при электрохимическом генерировании последних *in vitro* в условиях, моделирующих “кислородный стресс” организма. Возможность такого моделирования была установлена и успешно использована нами для определения эффективности ряда антиоксидантов [12, 13].

В результате применения указанного метода удалось определить и сопоставить в одинаковых условиях эффективность в качестве цепь обрывающих антиоксидантов ряда БАВ, блокирующих действие АФК, таких как серусодержащие аминокислоты — цистеин, ацетилцистеин, метионин, а также глутатион и липоевая кислота. Однако вопрос о механизме действия на молекулярном уровне и о сравнительной оценке их превентивной антиоксидантной активности требует определенной доработки и несколько иного подхода.

С учетом изложенного, цель настоящей ра-

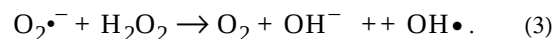
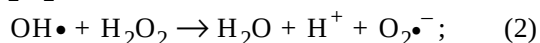
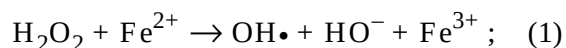
боты — электрохимическое исследование механизма и определение относительной величины превентивной антиоксидантной активности ряда названных выше БАВ, играющих существенную роль в обменных процессах организма.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Исследования проведены методом дифференциальной импульсной вольтамперометрии с помощью сопряженного с компьютером полярографа ПУ-1 в трехэлектродной ячейке. В специальном импульсном режиме снимали вольт-амперные кривые восстановления двухвалентного железа на платиновом электроде. Потенциал платинового рабочего электрода задавали относительно хлорсеребряного электрода сравнения, вспомогательным электродом служила платиновая спираль. О превентивной антиоксидантной активности судили по изменению волны двухвалентного железа, наблюдаемым под влиянием исследуемых БАВ.

Для приготовления растворов применяли следующие БАВ: L-цистеин, N-ацетил-L-цистеин, метионин фирмы Merck, L-глутатион фирмы Serva, α -липоевую кислоту фирмы Sigma-Aldrich; для приготовления раствора двухвалентного железа — соль $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ фирмы Sigma-Aldrich.

Соединения использовались без дополнительной очистки. Растворы БАВ и $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в 0.1 М водном растворе NaCl готовили непосредственно перед измерениями. Фоновый электролит — 0.1 М раствор NaCl получали из дважды перекристаллизованного NaCl квалификации х.ч. в бидистиллированной воде. Концентрация кислорода в исследуемом растворе соответствовала равновесной при атмосферном давлении и температуре 20 °С. Кислород удаляли предварительно осушенным аргоном высшей очистки.

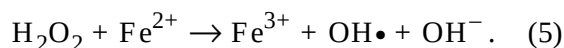
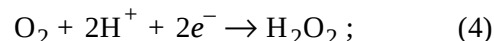
ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Значительную роль в окислительно-восстановительных процессах в биосистемах играют ионы металлов переменной валентности, в частности железа и меди. Существует связь между увеличением уровня железа и интенсивностью ПОЛ, вызванного гидроксильными радикалами и другими АФК [14], образующимися в одноэлектронных реакциях Фентона:



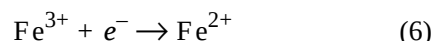
В биосистемах наиболее стабильной из АФК является перекись водорода, окислительный потенциал которой, как и супероксид-аниона, характеризуется сравнительно низким значением [14]. Считают, что эти АФК опасны для организма, вероятно, потому, что в результате реакций (1), (3) образуется наиболее реакционноспособный гидроксильный радикал, способный взаимодействовать с молекулами ненасыщенных жирных кислот и других органических соединений.

Очевидно, поэтому в качестве модели для определения эффективности антиоксидантов используют гидроксильные радикалы, полученные с помощью реакции Фентона [15].

В конце прошлого века появились исследования, в которых гидроксильные радикалы генерировали путем электрохимического восстановления кислорода до перекиси водорода в присутствии ионов двухвалентного железа, которое затем взаимодействует с перекисью:



При этом происходит электрохимическая регенерация двухвалентного железа



и непрерывное восстановление растворенного в среде Фентона кислорода, то есть генерирование перекиси водорода. Этот процесс получил название Электро-Фентон [16].

Следует подчеркнуть, что важным свойством серусодержащих соединений является их способность образовывать комплексные соединения с ионами металлов Fe^{2+} , Cu^{2+} , что может препятствовать окислению этих ионов по механизму реакции Фентона.

По нашему мнению, существенную роль в механизме действия исследуемых соединений как превентивных антиоксидантов, кроме всего прочего, должна играть их способность к восстановлению при взаимодействии с ионом двухвалентного железа. Исходя из этого, мы прежде всего сопоставили потенциалы пиков восстановления двухвалентного железа и исследованных соединений в водном, тщательно продутом аргоном, растворе NaCl.

Потенциалы пика восстановления БАВ (E), разность потенциалов восстановления двухвалентного железа и БАВ (E_p), сдвиг потенциала пика восстановления двухвалентного железа (ΔE) и изменение его высоты в присутствии БАВ (ΔH , $C_{\text{БАВ}} = 0.38 \cdot 10^{-3}$ М/л)

БАВ	$-E$	E_p	ΔE	ΔH , мм
	мВ			
Цистеин	430	100	-30	0.18
Ацетилцистеин	440	90	-70	0.17
Глутатион	470	60	-30	0.16
Метионин	520	10	+20	0.08
α -Липоевая кислота	500	30	-140	0.14

Потенциал пика восстановления двухвалентного железа равен -530 мВ. Потенциалы пиков восстановления, характеризующие сродство к электрону, всех исследуемых БАВ (таблица) ниже потенциала пика восстановления двухвалентного железа, что является основанием для протекания энергетически выгодной реакции переноса электрона от иона железа к БАВ. Как видно из таблицы, разность потенциалов пика восстановления двухвалентного железа и БАВ при их определенной концентрации колеблется в пределах 100–20 мВ. С нашей точки зрения, именно эта величина разности потенциалов, измеренных в одинаковых условиях, может характеризовать относительную эффективность исследуемых соединений в качестве превентивных антиоксидантов.

Исследование влияния БАВ на ионы двухвалентного железа при электрохимическом восстановлении последнего позволило установить следующее. Как видно из рис. 1, *a*, под влиянием цистеина пик волны железа сдвигается в катодную область потенциалов, а его высота снижается симбатно концентрации этой аминокислоты. Кроме того, уменьшение предельного тока волны двухвалентного железа сопровождается появлением и ростом с увеличением концентрации добавленной аминокислоты волны трехвалентного железа, не активного в реакции образования гидроксильных радикалов.

Наблюдаемые изменения волны восстановления двухвалентного железа под влиянием цистеина связаны со следующими процессами. Снижение высоты пика происходит за счет окисле-

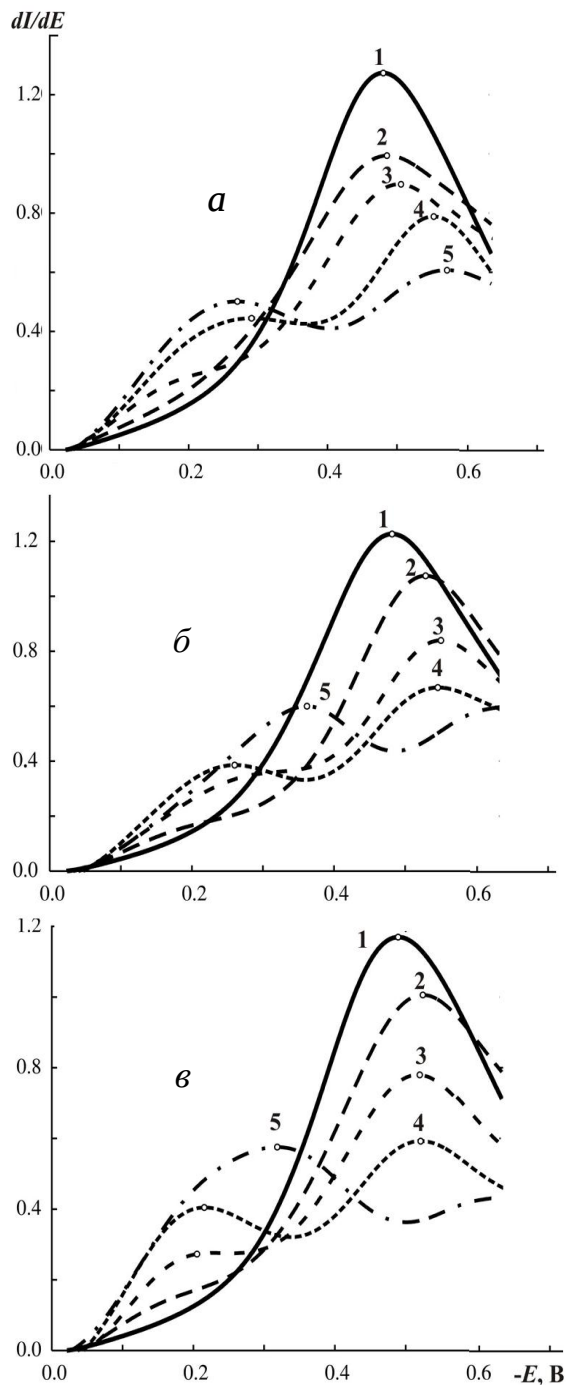
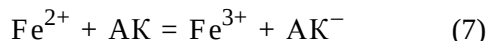


Рис. 1. Дифференциальные вольтамперограммы восстановления Fe^{2+} , $C = 2.42 \cdot 10^{-3}$ М/л (1) на платиновом катоде на фоне 0.1 М раствора NaCl в воде при различных концентрациях цистеина (*a*): 2 – 0.19; 3 – 0.38; 4 – 0.57; 5 – $0.74 \cdot 10^{-3}$ М/л; ацетилцистеина (*б*): 2 – 0.19; 3 – 0.38; 4 – 0.47; 5 – $0.57 \cdot 10^{-3}$ М/л и глутатиона (*в*): 2 – 0.19; 3 – 0.38; 4 – 0.57; 5 – $0.74 \cdot 10^{-3}$ М/л.

ния иона двухвалентного железа при его взаимодействии с аминокислотой

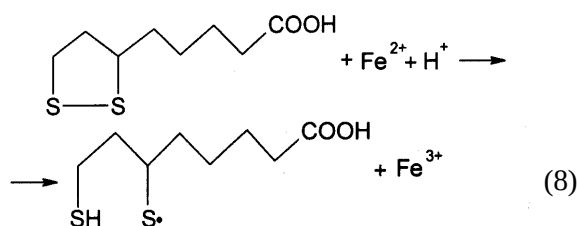


и удаления его из сферы электрохимической реакции. Появление при этом волны трехвалентного железа подтверждает перенос электрона от двухвалентного железа на аминокислоту и снижение его концентрации в приэлектродном пространстве. Сдвиг потенциала восстановления двухвалентного железа с увеличением концентрации аминокислоты, очевидно, связан с образованием комплекса железа с аминокислотой, что согласуется с информацией о биохимических свойствах цистеина [17].

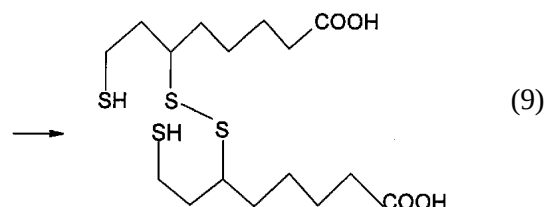
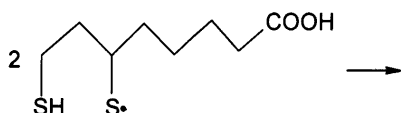
Таким образом, механизм действия цистеина как превентивного антиоксиданта включает не только его известную [18] способность к комплексообразованию, но и к восстановлению.

Аналогичные изменения высоты и потенциала пика восстановления двухвалентного железа, сопровождающиеся появлением волны трехвалентного, происходят и под влиянием ацетилцистеина и глутатиона (рис. 1, б, в).

Несколько отличается зависимость высоты и потенциала пика двухвалентного железа от концентрации α -липоевой кислоты (рис. 2, а), хотя характер зависимости аналогичен. В нашем случае за счет комплексообразования и переноса электрона от двухвалентного железа с образованием трехвалентного и восстановлением дисульфидной группы до сульфгидрильной мы наблюдаем трансформации волны восстановления двухвалентного железа и появление волны трехвалентного:



Эта реакция может сопровождаться последующей димеризацией α -липоевой кислоты, как это происходит в биосистемах [19]:



Полученные данные согласуются с информацией о роли липоевой кислоты в биосистемах [20, 21]. При этом комплексообразование с переходными металлами ответственно за детоксикационную функцию α -липоевой кислоты в организме.

Таким образом, если исследуемые аминокислоты — цепь обрывающие благодаря легкой

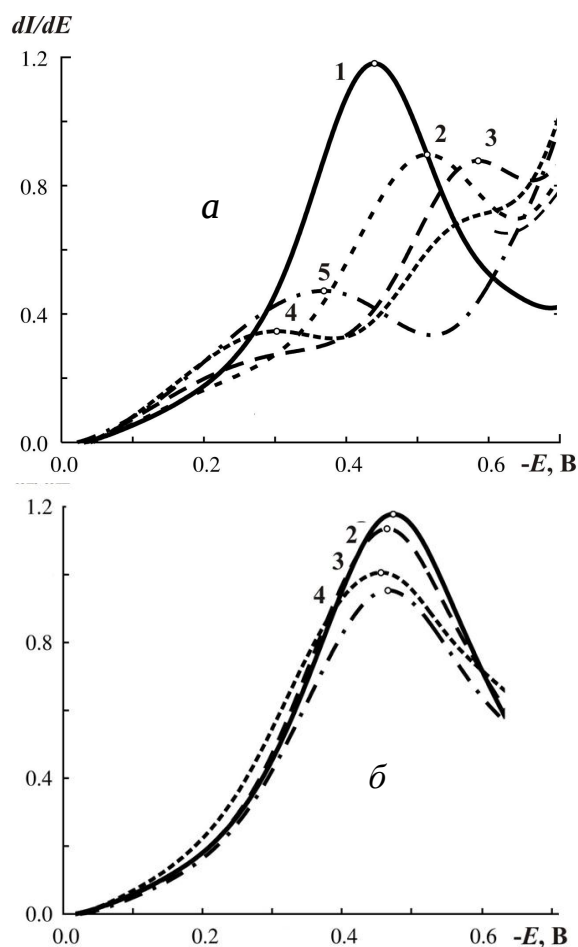
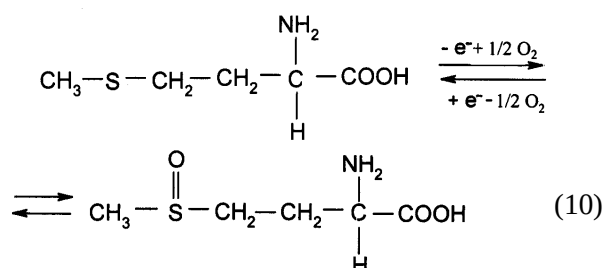


Рис. 2. Дифференциальные вольтамперограммы восстановления Fe^{2+} , $C = 2.42 \cdot 10^{-3}$ М/л (1) на платиновом катоде на фоне 0.1 М раствора NaCl в воде при различных концентрациях α -липоевой кислоты (а): 2 – 0.19; 3 – 0.38; 4 – 0.54; 5 – $0.76 \cdot 10^{-3}$ М/л и метионина (б): 2 – 0.38; 3 – 0.74; 4 – $1.67 \cdot 10^{-3}$ М/л.

окисляемости [12, 13], то превентивными антиоксидантами они являются благодаря достаточно высокому сродству к электрону и способности к комплексообразованию.

В то же время метионин, содержащий закрытую серу, вызывает значительно меньшее снижение высоты пика волны двухвалентного железа. Кроме того, данная аминокислота обуславливает не катодный, а небольшой анодный сдвиг потенциала этого пика (рис. 2, б), то есть продукт взаимодействия двухвалентного железа с метионином обладает большим сродством к электрону, чем сам ион железа. Следует подчеркнуть, что в присутствии этого соединения наблюдать появление волны трехвалентного железа не удастся, что свидетельствует о достаточно сложном механизме взаимодействия метионина с ионом двухвалентного железа, очевидно, сопровождающимся участием растворенного кислорода. Это согласуется с литературными данными о роли метионина в биологических системах. Метионин не участвует в каталитических реакциях с переносом электрона и может восстанавливаться только после взаимодействия с АФК, что обеспечивает стабильный пул метионина в биосистемах в результате циклического окисления–восстановления [22, 23]:



Таким образом, действие метионина в качестве ингибитора реакции Фентона в данных условиях неоднозначно.

По представленным в таблице данным, исходя из величины катодного сдвига потенциала пика волны восстановления двухвалентного железа при одинаковой концентрации исследуемых БАВ, можно составить определенное представление об относительной прочности образующихся комплексов с каждым из исследуемых БАВ. Судя по максимальному катодному сдвигу потенциала под влиянием α-липоевой кислоты, с ее участием образуется наиболее прочный комплекс с железом по сравнению с тиолсодержащи-

ми аминокислотами. Таким образом, роль α-липоевой кислоты как превентивного антиоксиданта в большей степени обусловлена ее способностью связывать двухвалентное железо.

Глутатион и ацетилцистеин образуют комплексы практически с одинаковой прочностью и несколько менее прочный комплекс с ионом двухвалентного железа образует цистеин.

Для того чтобы подтвердить действие исследованных БАВ в качестве превентивных антиоксидантов под действием переноса электрона определено изменение высоты пика железа под влиянием определенной одинаковой концентрации БАВ. Судя по данным таблицы, наиболее эффективно снижает высоту пика и, соответственно, концентрацию двухвалентного железа в растворе за счет переноса электрона цистеин, разность потенциала которого по отношению к двухвалентному железу также максимальна.

Исходя из полученных результатов, третьим по эффективности является глутатион, который известен как внутриклеточный антиоксидант, препятствующий перекисному окислению липидов на поверхности мембран клеток. Он, вероятно, в меньшей мере работает как превентивный антиоксидант. Эти данные согласуются с информацией о его роли в поддержании окислительно-восстановительного баланса в организме [24].

ВЫВОДЫ. Использование электрохимического метода для изучения механизма и определения превентивной антиоксидантной активности серусодержащих БАВ является достаточно перспективным. Установлен вклад в величину превентивной антиоксидантной активности исследуемых БАВ разности сродства к электрону иона двухвалентного железа и БАВ и на основании сопоставления потенциалов электрохимического восстановления двухвалентного железа и исследуемых БАВ показана их относительная эффективность. Данные подтверждены опытами по снижению концентрации двухвалентного железа и появлением пика восстановления трехвалентного железа под влиянием исследованных БАВ. На основании сдвига потенциала восстановления двухвалентного железа под влиянием БАВ сделано заключение об их способности к комплексообразованию и определен вклад последнего в превентивную антиоксидантную активность БАВ. Полученные результаты способствуют бо-

лее глубокому пониманию на молекулярном уровне процессов и механизмов антиоксидантной защиты с участием исследованных БАВ.

РЕЗЮМЕ. Методом диференційної імпульсної вольтамперометрії досліджено превентивну антиоксидантну активність сірковмісних біологічно активних сполук (БАС). Про ефективність досліджуваних БАС в якості превентивних антиоксидантів можна судити за різницею спорідненості до електрона двовалентного заліза і БАС. Виміряні в однакових умовах потенціали відновлення цих сполук дозволили визначити відносні величини їх ефективності. За величиною зсуву потенціалу відновлення двовалентного заліза у присутності БАС однакової концентрації зроблено висновок про відносну міцність комплексів, що утворюються з кожним з досліджуваних БАС. Показано перспективність використання електрохімічного підходу для вивчення механізму дії і визначення превентивної антиоксидантної активності БАС.

SUMMARY. A preventive antioxidant activity of sulfur-containing bioactive compounds (BAC) was investigated by differential pulse voltammetry. It was shown that the difference of affinities to the electron of bivalent iron and BAC can be used to judge about an efficiency of investigated BAC as preventive antioxidants. The measured under identical conditions reduction potentials of these compounds allowed to determine the relative values of their efficiency. The conclusion about relative stability of the complexes of the investigated BAC is made on the basis of the values of change of the reduction potential of Fe^{2+} in the presence of BACs. The inference is made about prospective using the electrochemical approach to study the action mechanism and determination of preventive antioxidant activity of BAC.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Arshad N.* Antioxidants: An Electrochemical and ESR Spectroscopic Investigation. -Lap Lambert Academ. Publ., 2011.
2. *Udenigwe C.C., Aluko R.E.* // Int. J. Mol. Sci. -2011. -№ 12. -P. 3148—3161.

3. *Suzen S., Cihaner S.S., Coban T.* // Chem. Biol. Drug Des. -2012. -79, № 1. -P. 76—83.
4. *Jain S., Jain A., Sharma P. et al.* // J. Nat. Prod. Plant Res. -2012. -2, № 2. -P. 281—287.
5. *Jelveh S., Kaspler P., Mahmood J. et al.* // Int. J. Radiat. Diol. -2013. -89, № 8. -P. 618—627.
6. *Левин А.Я.* // Рус. мед. журн. -2007. -№ 24. -С. 1851—1855.
7. *Sochor J., Dobes J., Krystofova J. et al.* // Int. J. Electrochem. Sci. -2013. -№ 8. -P. 8464—8489.
8. *Alam Md. N., Bristi N.J., Rafiquzzaman Md.* // Sad. Pham. J. -2013. -21, № 2. -P. 143—152.
9. *Хасанов В.В., Рыжова Г.Л., Мальцева Е.В.* // Химия раст. сырья. -2004. -№ 3. -С. 63—75.
10. *Андреев А.Ю., Кушнарева Ю.Е., Старков А.А.* // Биохимия. -2005. -70, № 2. -С. 246—264.
11. *Sellam Kh., Ramchoun Mh., Alem Ch. et al.* // Oxid. Antioxid. Med. Sci. -2013. -2, № 3. -P. 211—216.
12. *Шаповал Г.С., Громова В.Ф., Миронюк И.Е., Кругляк О.С.* // Журн. общ. химии. -2008. -78, вып. 12. -С. 2040—2044.
13. *Громова В.Ф., Шаповал Г.С., Миронюк И.Е.* // Там же. -2002. -72, вып.5. -С. 828—833.
14. *Зенков Н.К., Меньшикова Е.В.* // Успехи соврем. биологии. -1993. -113, вып. 3. -С. 286—296.
15. *Oturan M.A., Pinson J.* // J. Electroanal. Chem. -1992. -334. -P. 103—109.
16. *Rosales E., Pazols M., Sanroman M.A.* // Chem. Eng. Techn. -2012. -35, № 4. -P. 609—617.
17. *Santano-Casiano J.M., Gonzalez-Davila M., Rodriguez M.J., Millero F.J.* // Mar. Chem. -2000. -70. -P. 211—222.
18. *Piste P.* // IJPCBS. -2013. -3, № 1. -P. 143—149.
19. *Krishnan C. V., Garnett M.* // Int. J. Electrochem. Sci. -2011. -6. -P. 3607—3630.
20. *Барабой В.А.* // Укр. биохим. журн. -2005. -77, № 3. -P. 20—26.
21. *Одинак М.М., Вознюк И.А., Мельникова Е.В. и др.* // Consilium Med. -2007. -8. -С. 179—183.
22. *Levine R.L., Vosoni L., Berlett D.S., Stadtman E.R.* // Proc. Natl. Acad. Sci. -1996. -93. -P. 15036—15040.
23. *Luo Sh., Levine R.L.* // FASEB J. -2009. -23, № 2. -P. 464—472.
24. *Atmaca G.* // Yonsei Med. J. -2004. -45, № 5. -P. 776—788.

Институт биоорганической химии и нефтехимии
НАН Украины, Киев

Поступила 20.06.2014

УДК 543.42.062

А.Ю.Трохименко, О.А.Запорожец, О.М.Трохименко**ИОДОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА
КОМБИНИРОВАННЫМ СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИМ МЕТОДОМ**

Разработано иодометрическое определение пероксида водорода в водных растворах комбинированным спектроскопическим методом. Методика основана на окислении пероксидом водорода иодида в присутствии Mo(VI), с последующим извлечением выделившегося иода пенополиуретаном и регистрацией его светопоглощения на поверхности сорбента. Линейность градуировочного графика соблюдается до концентрации пероксида водорода 0.6 мг/дм^3 , предел обнаружения равен 0.02 мг/дм^3 при объеме пробы 10 см^3 .

ВВЕДЕНИЕ. Пероксид водорода характеризуется значительной окислительной способностью, что определяет использование его растворов в качестве дезинфицирующих средств различного назначения. Их применяют в медицинской практике (обработка инструментов, рабочих поверхностей, помещений), в пищевой промышленности (дезинфекция технологических емкостей), в быту. Под действием многих факторов при хранении растворов H_2O_2 может разрушаться, что определяет необходимость оперативного контроля его содержания в растворах. Методики определения микроколичеств H_2O_2 находят применение в клинической химии, аналитической биохимии и экологии, поскольку H_2O_2 образуется при окислении биологических субстратов, например глюкозы, растворенным кислородом в присутствии соответствующих оксидаз [1].

Для определения высоких концентраций H_2O_2 в технологических растворах предложены различные варианты окислительно-восстановительного титрования [2], а также индикаторные бумаги и трубки [3]. С целью обнаружения микроколичеств H_2O_2 разработаны спектрофотометрические [4, 5], флуоресцентные [6, 7], ферментативные [8], хроматографические [9, 10] и электрохимические [11, 12] методики анализа.

Фотометрия является наиболее доступным методом ввиду своего широкого распространения в аналитических лабораториях. При фотометрическом определении пероксида водорода используют его комплексообразующие [12], восстановительные [9] и окислительные [10] свойства

соответственно в щелочной и кислой средах.

В настоящее время разработаны фотометрические методики определения H_2O_2 , основанные на реакции с хромогенными реагентами в присутствии пероксидазы или металлопорфиринов как заменителей фермента пероксидазы [13–15]. Однако пероксидаза — дорогостоящий реагент и ее растворы очень неустойчивы. Недостатком использования металлопорфиринов является небольшая разница между максимумом светопоглощения реагентов и их аддуктов с аналитом [14].

Методики фотометрического определения пероксида водорода с использованием иодида в присутствии крахмала применяются в радиобиологических исследованиях [16] и при анализе пищевых продуктов [17].

Предложено [18] твердофазно-спектрофотометрическое (ТСФ) и тест-определение H_2O_2 с помощью кремний-титановых ксерогелей, позволяющее сочетать сорбционное концентрирование и последующее детектирование в твердой фазе. Комбинированные аналитические методики для определения пероксида водорода с применением пенополиуретана (ППУ) как сорбента в литературе не известны.

Цель работы — разработка иодометрического определения H_2O_2 методом спектроскопии диффузного отражения (СДО) путем детектирования адсорбированного на поверхности ППУ иода, образующегося при окислении иодида аналитом в присутствии Mo(VI) как катализатора.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Все реагенты были квалификации х.ч. и использовались

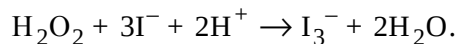
без дополнительной очистки. Раствор пероксида водорода (~ 0.01 моль/дм³) готовили разбавлением $\sim 30\%$ H_2O_2 и стандартизировали иодометрически. Исходный 0.1 моль/дм³ раствор иодида калия получали растворением соответствующей навески препарата KI. Для приготовления исходного $1 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ раствора натрия молибдата в 0.5 моль/дм³ H_2SO_4 навеску 0.1220 г $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ растворяли в воде, прибавляли 14.0 см³ концентрированной H_2SO_4 и разбавляли водой до 500 см³. Рабочие растворы H_2O_2 необходимой концентрации, иодида калия ($8 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³) и натрия молибдата ($4 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³) готовили ежедневно соответствующим разбавлением их стандартного и исходных растворов, растворы других реагентов — по известным методикам [19]. Все растворы хранили в темном месте в емкостях из полиэтилена высокой плотности.

ППУ на основе простых полиэфиров марки М-40 производства киевского завода Радикал нарезали в форме дисков диаметром 15 мм и высотой 3 мм (средняя масса дисков составляла 0.022 — 0.023 г), промывали последовательно серной кислотой, водой и ацетоном [20].

Оптическую плотность растворов трииодида при $\lambda_{\text{max}} = 350$ нм регистрировали спектрофотометром СФ-26, спектры поглощения сорбента — спектрофотометром Specord М 40.

Реакцию H_2O_2 с иодидом и сорбцию образующегося иода проводили следующим образом [21]. Шприцем емкостью 10 см³ отбирали определенные объемы рабочих растворов иодида, Mo(VI) и H_2O_2 , 1.0 см³ 5 моль/дм³ раствора серной кислоты и воду до общего объема 10.0 см³. Перемешивали и через 5 мин раствор из шприца через септу переносили в воронку, на дне которой предварительно был закреплен диск ППУ. При этом лишний воздух из воронки вытеснялся через компенсирующую иглу-капилляр. Открывали кран воронки и пропускали раствор со скоростью 2.5 см³/мин через слой сорбента. Сорбент извлекали, отжимали между листами фильтровальной бумаги, помещали в кювету спектрофотометра верхней стороной в направлении детектора и фотометрировали.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. В основе предлагаемой методики определения H_2O_2 лежит реакция аналита с иодидом, катализируемая Mo(VI) [22]:



Известно [22], что катализаторами окисления в кислой среде иодида пероксидом водорода являются некоторые металлы в их высших степенях окисления, в частности Mo(VI) . Каталитическая реакция происходит с образованием промежуточного комплекса Mo(VI) с пероксидом водорода с соотношением $1:2$ [22].

Для установления оптимальных условий протекания редокс-реакции изучена зависимость оптической плотности растворов от концентрации иодида, катализатора, а также кислотности среды и температуры. Иодид в исследуемой реакции не только восстанавливает H_2O_2 , но и связывает образовавшийся молекулярный иод в трииодидный комплекс. Чтобы подобрать необходимую концентрацию иодида, изучали поглощение растворов трииодидного комплекса при $\lambda_{\text{max}} = 350$ нм в среде 0.5 моль/дм³ серной кислоты при содержании Mo(VI) $1 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³. Как видно из рис. 1,а, таковой является концентрация $\Gamma \geq 2 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³. При концентрациях иодида выше 0.1 моль/дм³ становится заметным поглощение растворов сравнения (все компоненты, кроме H_2O_2). Из рис. 1,б видно, что оптическая плотность растворов увеличивается до концентрации серной кислоты 0.4 моль/дм³ и остается постоянной при последующем ее увеличении.

В оптимальных условиях протекания реакции и постоянной концентрации H_2O_2 при прибавлении микроколичеств Mo(VI) оптическая плотность растворов увеличивается (рис. 1,в) и остается неизменной в интервале концентраций Mo(VI) 1.0 — 2.5 мкмоль/дм³. При более высоких концентрациях Mo(VI) возрастает поглощение холостой пробы.

Дальнейшие исследования проводили при концентрации иодида 4.0 ммоль/дм³, серной кислоты 0.5 моль/дм³, Mo(VI) 1.0 мкмоль/дм³. Общий объем растворов составлял 10.0 см³.

Иод, выделившийся в результате пероксида-иодидной реакции, сорбировали на ППУ и регистрировали поглощение сорбента, при этом в электронных спектрах поглощения сорбента (рис. 2, кривые 2,3) появляется одна полоса с λ_{max} при 370 нм, обусловленная донорно-акцепторным взаимодействием молекулярного иода с кислородом полиэфирных звеньев сорбента. Извлечение иода

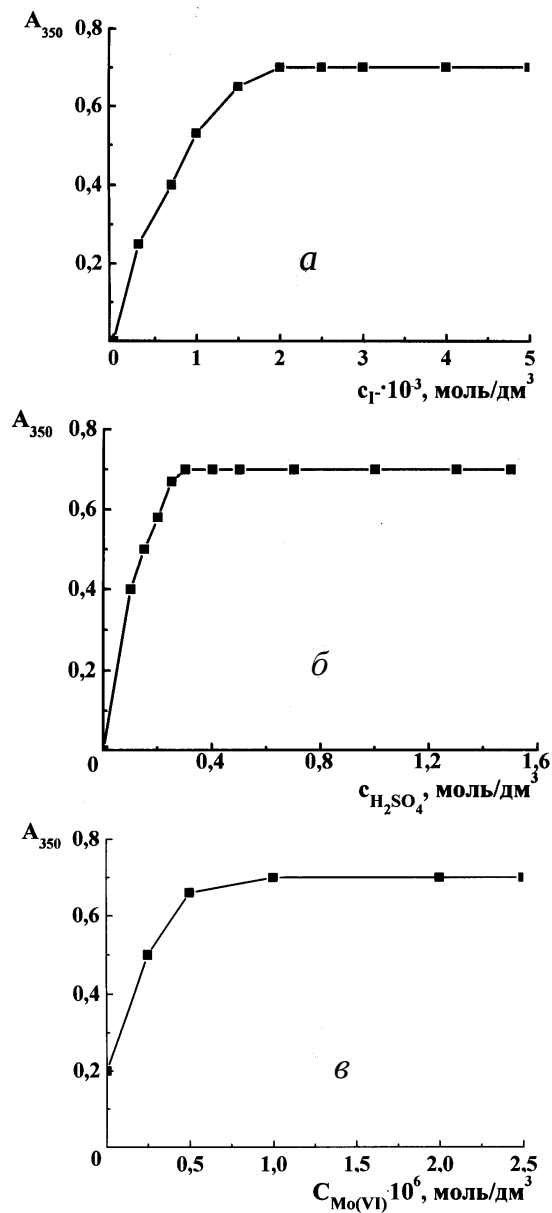


Рис. 1. Светопоглощение реакционной смеси в зависимости от концентрации иодида (а), серной кислоты (б) и Mo(VI) (в). Концентрация компонентов, моль/дм³: H_2O_2 — $2.7 \cdot 10^{-5}$ (а-в), H_2SO_4 — 0.5 (а,б), Mo(VI) — $1 \cdot 10^{-6}$ (а,б); Γ — $4 \cdot 10^{-3}$ (б,в); $l = 1$ см; $T = 293$ К.

сопровождается изменением окраски дисков ППУ от белой до желто-коричневой. Светопоглощение сорбатов не изменяется в течение > 2 сут. Как было показано ранее [21], характер изотермы сорбции иода на ППУ свидетельствует о высоком сродстве сорбата к сорбенту. Максимальная емкость

ППУ по иоду на участке хемосорбции составляет 15 мкмоль/г. Линейная зависимость между светопоглощением иода на ППУ и содержанием иода в растворе сохраняется в пределах 30 — 4 800 мкг/дм³.

Ранее [21] показано, что сорбция гидрофобного иода на ППУ является достаточно избирательной. Компоненты вод, которые не изменяют состояния иода в водном растворе, не оказывают существенного влияния также и на его извлечение ППУ. Хлорид- и бромид-ионы при их концентрации < 0.5 моль/дм³, образующие с иодом нестойкие комплексы состава $I_2 \cdot Cl^-$ и $I_2 \cdot Br^-$ [16, 20], также не препятствуют извлечению иода.

Изучение влияния сопутствующих компонентов на определение H_2O_2 показало, что погрешность не превышала $\pm 5\%$ в присутствии < 1 моль/дм³ Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} , $Fe(II)$, $Fe(III)$, $Al(III)$, Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , HPO_4^{2-} , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , ацетата, оксалата, тартрата, лактата, пропионата, буталата, малоната, $< 5 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ сахарозы, глюкозы, фруктозы, лактозы. Восстановители сульфид, сульфит, тиосульфат, а также аскорбиновая кислота занижают результаты определения из-за их взаимодействия с H_2O_2 . Сульфит и тиосульфат не мешают только при их содержании $\leq 5 \cdot 10^{-7}$ моль/дм³, а аскорбиновая кислота — в количествах $\leq 5 \cdot 10^{-8}$ моль/дм³.

Зависимость светопоглощения сорбента от концентрации H_2O_2 в водном растворе была ис-

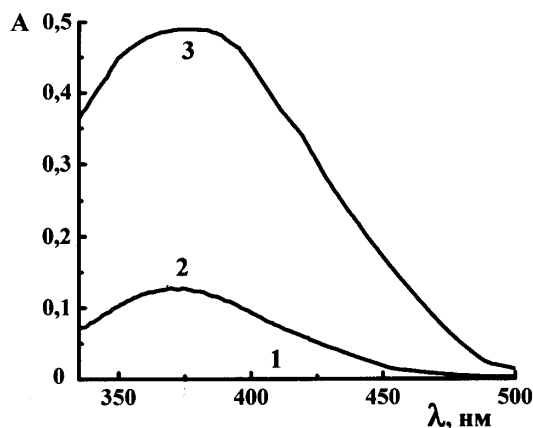


Рис. 2. Электронные спектры поглощения иода на ППУ в отсутствие (1) и в присутствии (2, 3) пероксида водорода. Концентрация компонентов, моль/дм³: H_2SO_4 — 0.5, Γ — $4 \cdot 10^{-3}$, Mo(VI) — $1 \cdot 10^{-6}$; концентрация H_2O_2 , мг/дм³: 1 — 0, 2 — 0.10, 3 — 0.43. Объем раствора — 10 см³, масса ППУ — (0.020 ± 0.001) г.

Определение добавок пероксида водорода в водах разных типов ($n=5$, $P=0.95$)

Вода	H_2O_2 , мг/дм ³		S_R
	введено	найденно	
Речная	—	< 0.06	—
	0.10	0.10 ± 0.01	0.10
	0.20	0.21 ± 0.02	0.09
Водопродная	—	< 0.06	—
	0.30	0.33 ± 0.03	0.09
	0.40	0.43 ± 0.03	0.07
Бюветная	—	< 0.06	—
	0.50	0.54 ± 0.05	
	0.60	0.56 ± 0.06	

следована в оптимальных условиях. Для построения градуировочного графика в шприцы емкостью 10 см³ отбирали по 2.5 см³ рабочих растворов иодида и Mo(VI), добавляли от 0.2 до 6.4 см³ 1.0 мг/дм³ раствора H₂O₂, 1.0 см³ 5 моль/дм³ раствора серной кислоты, воду до общего объема 10 см³. Смесь перемешивали, извлекали выделившийся иод на ППУ и регистрировали светопоглощение сорбата при 370 нм, как описано выше.

В качестве холостого опыта исследовали светопоглощение таблетки ППУ, через которую предварительно пропускали 10.0 см³ смеси, состоящей из 2.5 см³ рабочего раствора иодида калия, 2.5 см³ рабочего раствора Mo(VI) и 5 см³ воды. Рассеивание света твердой матрицей учитывали, применяя метод гетерохроматической экстраполяции. Градуировочный график линеен в интервале концентрации H₂O₂ (0.06—0.6) мг/дм³ и описывается уравнением: $A = (15 \pm 4) \cdot 10^{-3} + (1.09 \pm 0.01) \cdot c$ (мг/дм³), $P = 0.95$, $n = 9$, $R^2 = 0.998$. Предел обнаружения, рассчитанный по 3 σ -критерию, составляет 0.02 мг/дм³, а нижняя граница определяемых концентраций, по 10 σ -критерию, — 0.06 мг/дм³.

Добавки H₂O₂ в водах разных типов определяли следующим образом. Шприцем емкостью 10.0 см³ последовательно отбирали по 2.5 см³ рабочих растворов иодида калия ($8 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³) и Mo(VI) ($2 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³), 4.0 см³ исследуемой воды, 1.0 см³ 5.0 моль/дм³ раствора серной кислоты и дистиллированную воду до общего объема раствора 10 см³, перемешивали и далее поступали, как при построении градуировочного графика.

Содержание H₂O₂ в образце устанавливали по градуировочному графику. В таблице представлены результаты определения добавок H₂O₂ к некоторым типам вод методом СДВ. Относительное стандартное отклонение при определении H₂O₂ по приведенной выше методике не превышало 0.10, что свидетельствует об отсутствии значимой систематической погрешности.

ВЫВОДЫ. Предложенная комбинированная спектроскопическая методика определения микроколичеств H₂O₂ в природных водах является простой и экологически безопасной. Методика основана на реакции, лежащей в основе других известных методик, но превосходит их по чувствительности, простоте и по аппаратному оформлению. Сопутствующие вещества в количествах, обычно присутствующих в природных водах, не мешают определению. Необходимые реактивы, как правило, имеются в большинстве лабораторий и расходуются в микроколичествах. При выполнении методики не образуются токсичные отходы. В качестве сорбента используется материал, выпускаемый промышленностью.

РЕЗЮМЕ. Розроблено методику йодометричного визначення пероксиду водню у водних розчинах комбінованим спектроскопічним методом. Методику оснований на окисненні пероксидом водню йодиду в присутності Mo(VI), з наступним вилученням йоду, що виділився, пінополіуретаном і детектуванням його світлопоглинанням на поверхні сорбенту. Лінійність градуировального графіку зберігається до концентрації пероксиду водню 0.6 мг/дм³, межа виявлення становить 0.02 мг/дм³ при об'ємі проби 10 см³.

SUMMARY. Iodometric method determination of hydrogen peroxide by combined spectroscopic method using iodide as a reductant and polyurethane foam as sorbent has been developed. The methodology is preredox reaction between a hydrogen peroxide and an iodide, adsorption formed iodine on polyurethane and detecting it on the surface of the sorbent. The linearity of the calibration curve is observed up to a concentration of hydrogen peroxide 0.6 mg/dm³, detection limit is 0.02 mg/dm³ with a sample volume of 10 cm³.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bower L.D. // Anal. Chem. -1986. -58, № 4. -513A—530A.
2. Позин М.Е. Перекись водорода и перекисные соединения. -М.: ГХИ, 1951.

-
3. Золотов Ю.А., Иванов В.М., Амелин В.Г. Химические тест-методы анализа. -М.: УРСС, 2002.
 4. Hoshino M., Kamino S., Doi M. et al. // Spectrochim. Acta. Pt A: Molec. Biomolec. Spectroscopy. -2014. -**117**, № 1. -P. 814—816.
 5. Zhang K., Mao L., Cai R. // Talanta. -2000. -**51**, № 1. -P. 179—186.
 6. Li Z.H., Li D.H., Oshita K., Motomizu S. // Ibid. -2010. -**82**, № 9. -P. 1225—1229.
 7. Burmistrova N.A., Meier R.J., Schreml S., Duerkop A. // Sensors Actuators B: Chem. -2014. -**193**, № 3. -P. 799—805.
 8. Gonzalez-Macia L., Smyth M.R., Killard A.J. // Talanta. -2012. -**99**, № 9. -P. 989—996.
 9. Oszwaidowski S., Lipka R., Jarosz M. // Analyt. Chim. Acta. -2000. -**421**, № 1. -P. 35—43.
 10. Hu H.-C., Jin H.-J., Chai X.-S. // J. Chromatography A. -2012. -**1235**, № 4. -P. 182—184.
 11. Xia S., Yu S., Hu J. // Electrochem. Commun. -2014. -**40**, № 3. -P. 67—70.
 12. Magro M., Baratella D., Pianca N. et al. // Sensors Actuators B: Chem. -2013. -**176**, № 1. -P. 315—322.
 13. Guo Z.-X., Shen H.-X., Li L. // Microchim. Acta. -1999. -**131**, № 3-4. -P. 171—176.
 14. Harms D., Pinkernell U., Karst U. et al. // Analyst. -1998. -**123**, № 11. -P. 2323—2327.
 15. Huang X.-M., Zhu M., Shen H.-X. // Microchim. Acta. -1998. -**128**, № 1-2. -P. 87—91.
 16. Graf E., Penniston T. // Clin. Chem. -1980. -**26**, № 5. -P. 858—860.
 17. ГОСТ 24067-80. Молоко. Метод определения перекиси водорода. -М.: Изд-во стандартов, 2009.
 18. Моросанова Е.И., Беляков М.В., Золотов Ю.А. // Журн. аналит. химии. -2012. -**67**, № 2. -С. 186—190.
 19. Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. -М.: Наука, 1964.
 20. Трохименко А.Ю., Запорожець О.А. // Доп. НАН України. -2013. -№ 2. -С. 125—132.
 21. Трохименко А.Ю., Запорожець О.А. // Журн. аналит. химии. -2014. -**59**, № 5. -С. 456—461.
 22. Aubry J.-M., Bouttemy S. // J. Amer. Chem. Soc. -1997. -**119**, № 23. -P. 5286—5294.

Киевский национальный университет
им. Тараса Шевченко

Поступила 18.06.2014

УДК 542.61:546.87

Т.Н.Симонова, М.В.Яны, С.А.Лобенко

ЭКСТРАКЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ ТИОЦИАНАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ВИСМУТА (III) И ЕГО СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ С ПРИМЕНЕНИЕМ ДВУХФАЗНЫХ ВОДНЫХ СИСТЕМ

Предложена двухфазная водная система полиэтиленгликоль (ПЭГ)—сульфат аммония—вода для избирательного извлечения и спектрофотометрического определения висмута (III) на основе тиоцианатного комплекса. Оптимизированы условия извлечения и отделения висмута от других элементов с использованием ПЭГ. Предел обнаружения висмута по экстракционно-фотометрической методике составляет 1,3, для фотометрического определения с тиомочевинной в экстракте — 0,3 мг/дм³. Относительное стандартное отклонение не превышает 0,04.

ВВЕДЕНИЕ. Экстракция тиоцианатных комплексов металлов — широко распространенный метод их разделения, концентрирования с последующим спектрофотометрическим определением [1—5]. В качестве экстрагентов традиционно используют трибутилфосфат, метилизобутилкетон, изоамиловый спирт, диэтиловый эфир, органические основания в хлороформе, четыреххлористом углероде и др.

Перспективным направлением экстракции тиоцианатов металлов является применение в качестве органической фазы доступных, малоопасных водорастворимых экстрагентов, удовлетворяющих требованиям “зеленой экстракции”. В литературе описана их экстракция в двухфазных водных системах (ДВС) водорастворимыми полимерами [6—9] и спиртами [9]. Показана возможность эффективного извлечения тиоцианатов Cu(II), Co(II), Zn(II), Fe(III), Ga, Mo(V), In в системе полиэтиленгликоль (ПЭГ)-2000—(NH₄)₂SO₄—H₂O и Zr, Hf, Sc, Co, In, Fe, Zn, Bi и РЗЭ в системе ПЭГ-2000—KSCN—H₂O [6]. Изучено влияние концентрации лиганда, кислотности среды на распределение этих комплексов в ДВС. Предложена методика электротермического атомно-абсорбционного определения кобальта и индия после предварительного их отделения в виде тиоцианатов [6]. В фазу ПЭГ извлекаются медь (II), цинк (II), кобальт (II) в виде двухзарядных комплексных анионов: Cu(SCN)₄²⁻, Zn(SCN)₄²⁻, Co(SCN)₄²⁻, а железо (III) — однозарядного Fe(SCN)⁻ [8].

Закономерности и механизм экстракции тиоцианатных комплексов Pd(II), Ru(III), Cr(III), V(IV), Mo(V), Zn(II), Sc(III), Zr(IV), Hf(IV) и других во-

дорастворимыми спиртами и полимерами представлены в работе [9]. Состав экстрагируемых соединений установлен методами ИК-, ЯМР ¹H-спектроскопии, спектрофотометрии, сдвига равновесий, химического анализа. С применением ДВС предложены ускоренные методики экстракционного разделения скандия и РЗЭ, рутения и родия, ванадия (IV) и ванадия (V), гибридные методики экстракционно-фотометрического, экстракционно-атомно-абсорбционного определения молибдена, рутения, ванадия и комбинированные методики определения хрома, ванадия, скандия, циркония с хромазуолом S и арсеназо III в водах, почвах, сплавах [9].

В продолжение этих исследований нами изучено экстракционное поведение тиоцианатов висмута в двухфазных водных системах в связи с необходимостью разработки новых чувствительных селективных методов его определения, обусловленной увеличением использования аналита в промышленности, медицине и распространением в окружающей среде [10, 11].

Цель данной работы — изучение механизма экстракции тиоцианатного комплекса висмута (III) водорастворимыми экстрагентами и разработка альтернативной методики его спектрофотометрического определения в экстракте.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Использовали этиловый, изопропиловый спирты (х.ч.), полиэтиленгликоли ПЭГ-1500 (AppliChem GmbH), ПЭГ-115 (Реахим), сульфат аммония, тиоцианат аммония, калия (х.ч.), кислоты серную, азотную (х.ч.), гидроксид натрия (х.ч.), кислоту аскорбиновую (фармацевтическая), тиомочевину (х.ч.). Стандар-

тний раствор висмута (III), 1 мг/см³, готовили по ГОСТ растворением точной навески нитрата висмута (х.ч.) в азотной кислоте, с использованием стандартных образцов растворов висмута производства ФХИ с ОП НАН Украины, Одесса.

Спектрофотометрические измерения проводили на УВИ-спектрофотометре СФ-2000, фотокolorиметре КФК-3, ИК-спектры регистрировали в области 4000—400 см⁻¹ в таблетках с KBr на спектрофотометре Avatar 370 фирмы Thermo Nicolet.

Для выбора условий экстракции в делительную воронку помещали раствор висмута с концентрацией 100 мкг/см³, различные объемы 5 М раствора серной кислоты или гидроксида натрия для создания нужного значения pH, 12 М раствора тиоцианата аммония и разбавляли водой до объема 15 см³, затем добавляли 5 см³ экстрагента (этиловый, изопропиловый спирт, 40 %-й раствор ПЭГ). Установлено, что экстракционное равновесие достигается в течение 2 мин. Расслаивание фаз происходит при концентрации сульфата аммония 2.7—3.2 М. Верхняя концентрационная граница обусловлена растворимостью соли в воде, нижняя — отсутствием разделения фаз. Соотношение водной и органической фаз составляло 3:1. Содержание висмута в водной и органической фазе определяли спектрофотометрическим методом с тиомочевинной [12], а тиоцианат-ионов в водной и органической фазах — аргентометрическим методом в присутствии железоаммонийных квасцов. Исследования проводили при комнатной температуре.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Известно, что в водных растворах висмут (III) с тиоцианат-ионами образует разнорядные ацидокомплексы $[\text{Bi}(\text{SCN})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^+$, $[\text{Bi}(\text{SCN})_5(\text{H}_2\text{O})]^+$, $[\text{Bi}(\text{SCN})_6]^-$. Наибольшей устойчивостью и интенсивной окраской обладает трехзарядный ацидокомплекс $[\text{Bi}(\text{SCN})_6]^{3-}$, однозарядный комплекс бесцветен или слабо окрашен [5, 13].

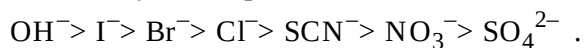
В оптимальных условиях образования разнорядных комплексов висмута в водной фазе исследована экстракция водорастворимыми экстрагентами.

Далее приведена степень извлечения тиоцианатных комплексов висмута водорастворимыми экстрагентами ($c(\text{Bi}^{3+}) = 1 \cdot 10^{-3}$, $c(\text{SCN}^-) = 2$, $c(\text{H}^+) = 0.5$ моль/дм³):

Экстрагент	C ₂ H ₅ OH	C ₃ H ₇ OH	ПЭГ-1500	ПЭГ-115
R, %	—*	75	99	98

* Система не расслаивается.

Выбор высаливателя (NH₄)₂SO₄ осуществляли в соответствии с рядом устойчивости комплексов висмута с неорганическими лигандами [5]:



Тиоцианатные комплексы висмута ПЭГ извлекает на 98—99, а изопропиловый спирт — на 75 %. Этиловый спирт, обладая высокой гидрофильностью, не образует в данных условиях расслаивающихся систем. Более полное извлечение висмута ПЭГ по сравнению с изопропиловым спиртом обусловлено различным содержанием воды: органическая фаза ПЭГ (до 70 % воды) экстрагирует более гидратированные комплексы, чем изопропанол, содержащий до 30 % воды [14].

Для дальнейших исследований в качестве экстрагента использовали ПЭГ-1500, обеспечивающий наиболее полное извлечение аналита, быстрое и четкое разделение фаз.

С целью оптимизации условий извлечения висмута (III) изучали влияние кислотности среды, концентрации тиоцианат-ионов (рис. 1). Экс-

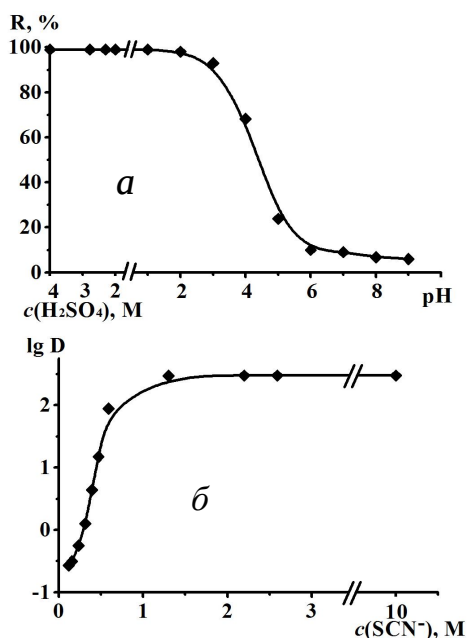


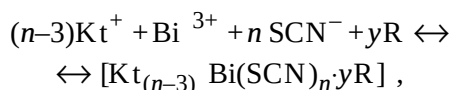
Рис. 1. Зависимость степени извлечения тиоцианатного комплекса висмута (III) от кислотности раствора (а) и от концентрации лиганда (б). $c(\text{SCN}^-) = 2$ (а), $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1$ (б). $c(\text{Bi}^{3+}) = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³, экстрагент — ПЭГ.

тракцию комплекса висмута в зависимости от кислотности среды исследовали при постоянной концентрации тиоцианат-ионов.

Висмут (III) практически полностью извлекается в широком интервале кислотности: $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0.1\text{--}4\text{ М}$, $\text{pH } 1\text{--}3$ (рис. 1, а). Уменьшение степени извлечения висмута (III) при дальнейшем увеличении pH среды обусловлено гидролизом его соединений [5].

Количественное извлечение висмута (III) наблюдается при концентрации тиоцианат-ионов 0.5 М (520-кратный избыток). Дальнейшее увеличение концентрации лиганда до 10 М не влияет на полноту извлечения аналита (рис. 1, б). Высокая степень извлечения висмута (III) сохраняется и при его экстракции из 10 М KSCN , когда неорганическая соль одновременно является поставщиком анионов, входящих в состав экстрагируемого соединения, и фазообразующим компонентом системы. Изопропанол в этих условиях не извлекает тиоцианатный комплекс висмута, что, возможно, связано с образованием неэкстрагируемого спиртами высокозарядного комплекса $\text{Bi}(\text{SCN})_6^{3-}$. Дополнительно установлено, что в отсутствие тиоцианат-иона висмут (III) в данных условиях не экстрагируется.

Процесс комплексообразования и экстракции тиоцианатных ацидокомплексов висмута (III) можно представить в общем виде:



где $\text{Kt}^+ — \text{K}^+, \text{NH}_4^+, \text{H}^+$; $\text{R} — \text{ПЭГ}$.

С учетом этого уравнения состав комплекса изучали методами спектрофотометрии в видимой области, химического анализа, ИК-спектроскопии, сдвига равновесий.

Мольное соотношение компонентов в насыщенном экстракте составляет $[\text{Bi}^{3+}]:[\text{SCN}^-] = 1:6$ (табл. 1). Это соотношение подтверждено биогарифмической зависимостью коэффициента распределения висмута от концентрации реагента. Тангенс угла наклона зависимости $\lg D(\text{Bi})$ от $\lg c(\text{NH}_4\text{SCN}) > 5$.

В спектрах поглощения экстрактов и водной фазы в оптимальных условиях образования и извлечения комплекса наблюдаются максимумы при 335 и 470 нм (рис. 2), характерные для комплексов $[\text{Bi}(\text{SCN})_5\text{H}_2\text{O}]^{2-}$ и $[\text{Bi}(\text{SCN})_6]^{3-}$ в вод-

Т а б л и ц а 1

Анализ насыщенной органической фазы (в моль/дм³)

Компоненты	Контрольный опыт	Органическая фаза при насыщении
Висмут (III)	—	0.13
Тиоцианат-ионы	0.91	1.71

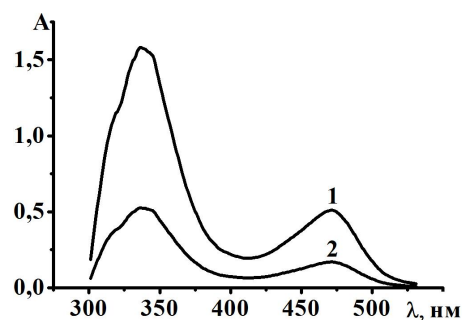


Рис. 2. Спектр поглощения тиоцианатного комплекса висмута (III): 1 — экстракт ПЭГ; 2 — водная фаза. $c(\text{SCN}^-) = 2$, $c(\text{Bi}^{3+}) = 1 \cdot 10^{-3}$, $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1\text{ моль/дм}^3$.

ных растворах [15, 16]. Увеличение оптической плотности органической фазы в 3 раза по сравнению с водной происходит за счет абсолютного концентрирования, стабилизации комплекса в присутствии ПЭГ. Следует отметить, что при концентрации тиоцианата в водной фазе $c(\text{SCN}^-) = 0.05\text{--}0.25\text{ М}$ указанных максимумов поглощения в экстракте ПЭГ не наблюдается, экстракт при этом не окрашен, однако степень извлечения висмута в этих условиях составляет $20\text{--}40\%$, что, возможно, связано с извлечением $\text{Bi}(\text{SCN})_4^-$.

Полученные результаты согласуются с данными работы [4], где показано, что при экстракции тиоцианатов висмута раствором первичных алкиламинов в хлороформе наблюдается сдвиг равновесия в сторону образования в органической фазе координационно-насыщенного комплекса $\text{Bi}(\text{SCN})_6^{3-}$. Трибутилфосфат в тех же условиях экстрагирует однозарядный комплекс $\text{Bi}(\text{SCN})_4^-$ [4].

В ИК-спектре экстракта по сравнению с холостым опытом присутствуют полосы поглощения, характерные для тиоцианатной группы, координированной через атом азота: $2068\text{ см}^{-1} — \nu(\text{CN})$, $838\text{ см}^{-1} — \nu(\text{CS})$, $497\text{ см}^{-1} — \delta(\text{NCS})$ [17].

В органическую фазу при $c(\text{SCN}^-) = 0.5\text{--}2\text{ М}$ извлекается соединение состава $\text{Kt}_3[\text{Bi}(\text{NCS})_6]$.

Т а б л и ц а 2

Основные метрологические характеристики предлагаемых методик определения висмута

Характеристики	Методика	
	Экстракционно-фотометрическая с тиоцианат-ионами	Комбинированная с тиомочевинной
Уравнение градуировочной зависимости, мг/дм ³	$A = 0.061c + 0.045$	$A = 0.109c + 0.011$
Диапазон линейности, мг/дм ³	2–20	0.4–8
Предел обнаружения (3S-критерий, $n=12$, $P=0.95$), мг/дм ³	1.3	0.3
Относительное стандартное отклонение, S_r	0.02	0.04

·yR, где Kt — K⁺, NH₄⁺, H⁺, R — ПЭГ. По данным билогарифмической зависимости коэффициента распределения висмута от концентрации тиоцианат-ионов для этого соединения рассчитана константа экстракции: $K_{ex} = (1.1 \pm 0.2) \cdot 10^3$.

На основании проведенных исследований разработаны методики экстракционно-фотометрического определения висмута с тиоцианат-ионами и спектрофотометрического определения с тиомочевинной в экстракте. Основные метрологические характеристики предложенных методик представлены в табл. 2.

Экстракционно-фотометрическое определение висмута с тиоцианат-ионами отличается селективностью. В оптимальных условиях висмут можно отделить от элементов, образующих менее устойчивые тиоцианатные комплексы (Ca(II), Mg(II), Al(III), Sb(III) и др.), а также от элементов, формирующих неэкстрагируемые высокозарядные сульфатные комплексы (Sc, Ce, Zr, Hf, PЗЭ) типа [Sc(SO₄)₃]³⁻, [Ce(SO₄)₃]³⁻ и др.

Вместе с Bi(III) в органическую фазу извлекаются Co(II) (99 %), Cr(III) (98 %), V(IV) (95 %), Ni(II) (38 %), но они не мешают его спектрофотометрическому определению. В этих условиях железо (III) экстрагируется на 24 %. Влияние макроколичеств Fe(III) устраняли добавлением аскорбиновой кислоты. Определению мешают титан, медь, олово. Хлорид-ионы при соотношении [Bi³⁺]:[Cl⁻] = 1:80 не препятствуют определению. Предел обнаружения висмута составляет 1.3 мг/дм³.

С целью повышения селективности и чувствительности разработана комбинированная методика спектрофотометрического определения висмута с тиомочевинной (приведена ниже). Определению висмута не мешают титан, медь, олово. Предел обнаружения составляет 0,3 мг/дм³.

В делительную воронку помещали раствор, содержащий 20–400 мкг висмута (III), раствор тиоцианата аммония; определенный объем насыщенного раствора сульфата аммония, необходимого для расслаивания фаз. Кислотность создавали 5 М раствором H₂SO₄. К водной фазе добавляли 5 см³ экстрагента (ПЭГ-1500, ПЭГ-115). Время контакта фаз — 2 мин. Затем экстракт переносили в мерную колбу на 50 см³, добавляли по 10 см³ HNO₃ (2:5) и 10 % раствора тиомочевинной. Объем доводили до метки дистиллированной водой и измеряли оптическую плотность при $\lambda = 470$ нм. Концентрацию висмута (III) в водной и органической фазе определяли по градуировочному графику, проведенному через все стадии анализа.

Правильность разработанной методики фотометрического определения висмута (III) проверяли методом "введено—найдено" на модельном растворе, содержащем Fe(III), Al(III), Ni(II), Co(II), Cr(III) и др. Предложенная методика определения висмута отличается простотой, применением малоопасных, доступных экстрагентов.

РЕЗЮМЕ. Запропоновано двофазну водну систему поліетиленгліколь (ПЕГ)—сульфат амонію—вода для вибіркового вилучення і спектрофотометричного визначення бісмуту (III) на основі тіоціанатного комплексу. Оптимізовано умови вилучення та відділення бісмуту від інших елементів з використанням ПЕГ. Межа виявлення бісмуту за екстракційно-фотометричною методикою становить 1,3, фотометричного визначення з тіосечевинною в екстракті — 0,3 мг/дм³. Відносне стандартне відхилення не перевищує 0.04.

SUMMARY. The aqueous two-phase system polyethylene glycol (PEG)—water—ammonium sulfate has been proposed for the selective extraction and spectro-

photometric determination of bismuth (III) on the basis of the thiocyanate complex. The conditions of extraction and separation of bismuth from other elements have been optimized using PEG. The detection limit for the extractive-photometric method was 1.3, detection limit for the photometric determination with thiourea in PEG-rich phase was 0.3 mg·L⁻¹. The relative standard deviation does not exceed 0.04.

ЛИТЕРАТУРА

1. Золотов Ю.Ю., Иофа Б.З., Чучалин Л.К. Экстракция галогенидных комплексов металлов. -М.: Наука, 1973.
2. Rozycki C. // *Chemia analityczna*. -1969. -**14**, № 7. -С. 755—770.
3. Rozycki C., Maksjan J. // *Ibid*. -1970. -**15**, № 3. -С. 391—396.
4. Шевчук И.А., Симонова Т.Н., Кравцова З.Н. // *Укр. хим. журн.* -1975. -**41**, № 9. -С. 959—962.
5. Бусев А.И. Аналитическая химия висмута. -М.: Изд-во АН СССР, 1953.
6. Нифантьева Т.И., Шкинев В.М., Спиваков Б.Я., Золотов Ю.А. // *Журн. аналит. химии*. -1989. -**64**, № 8. -С. 1368—1371.
7. Rogers R.D., Bond A.H., Bauer C.B. // *Sep. science and technology*. -1993. -**28**, № 5. -Р. 1091—1126.
8. Shibukawa M., Nakayama N., Hayashi T. et al. // *Anal. Chim. Acta*. -2001.-**427**, № 2. -Р. 293—300.
9. Симонова Т.Н., Федотов А.Н., Дубровина В.А. и др. // *Изв. ВУЗов. Химия и хим. технология*. -2014. -**57**, № 4. -С. 32—38.
10. Madrakian T., Afkhami A., Esmaeili A. // *Talanta*. -2003. -**60**, № 4. -Р. 831—838.
11. Bashammakh A.S. // *E-J. Chem*. -2011. -**8**, № 3. -Р. 1462—1471.
12. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. -Л.: Химия, 1986.
13. Голуб А.М., Бабко И.А., Левицкая Н.А. // *Укр. хим. журн.* -1959. -**25**, № 5. -С. 570—572.
14. Нифантьева Т.И., Матоушова В., Адамцова З., Шкинев В.М. // *Высокомолекуляр. соединения*. -1989. -**31**, № 10. -С. 2131—2135.
15. Kingery W.D., Hume D.N. // *J. Amer. Chem. Soc.* -1949. -**71**, № 7. -Р. 2393—2397.
16. Cyganski A. // *Rocz. Ch.* -1967. -**41**, № 9. -S. 1429—1436.
17. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. -М.: Мир, 1991.

Донецкий национальный университет

Поступила 02.07.2014

УДК: 547-304.3'857.4:547.484.3

Н.И.Романенко, Д.Г.Иванченко, О.А.Пахомова, Т.А.Шарапова, А.С.Коржова

ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ 7-ЗАМЕЩЕННЫХ 8-ГИДРАЗИНОТЕОФИЛЛИНА С АЦЕТОУКСУСНЫМ ЭФИРОМ

Разработан метод синтеза 7-замещенных 8-(3,4-диметил-6-оксопирано[2,3-с]пиразол-1-ил)теофиллина. Строение синтезированных соединений доказано данными ИК-, ПМР-спектроскопии, масс-спектрометрии. Предложен вероятный механизм образования производных пирано[2,3-с]пиразола.

Известно, что различные замещенные ксантина, содержащие в положении 8 гетероциклические заместители, оказывают широкий спектр биологического действия [1—4]. Один из наиболее распространенных методов введения гетерильных заместителей в молекулу практически любого гетероцикла основан на реакциях гетарилгидразинов с β -дикарбонильными соединениями [5].

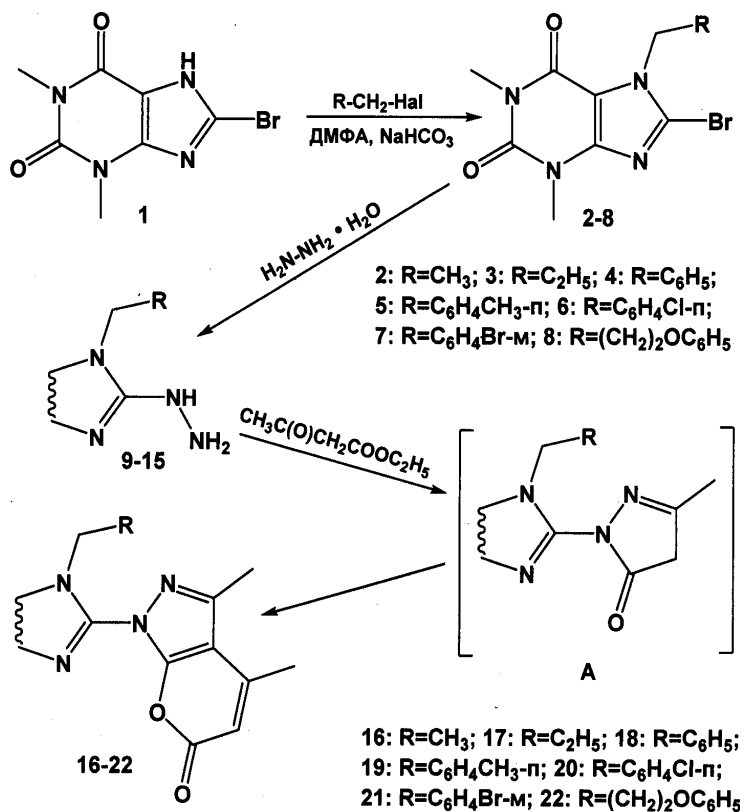
В продолжение исследований химических и биологических свойств N-замещенных производных ксантина [6—8] в данной работе нами поставлена цель — изучить реакцию 8-гидразинотеофиллинов с ацетоуксусным эфиром. Предполагалось, что введение остатка пиразолона-5 в положение 8 молекулы теофиллина позволит получить новые потенциальные ненаркотические анальгетики и противовоспалительные средства ксантинового ряда.

Кратковременным кипячением 8-бромотеофиллина [9] с алкил-, бензилгалогенидами в диметилформамиде в присутствии эквимольного количества NaHCO_3 синтезированы соответствующие 7-замещенные 8-бромотеофиллина (2—8), взаимодействием которых с избытком гидразингидрата в среде водного диоксана получены 7-замещенные 8-гидразинотеофиллина (9—15) (схема).

Строение синтезированных гидразинов 9—15 однозначно доказывают данные ПМР-спектроскопии (табл. 1). В отличие от бромотеофиллинов 2—8, в спектрах гидразинов регистрируются два уширенных синглета в области 8.40—8.19 (1H)

и 4.40—4.11 м.д. (2H), обусловленные резонансным поглощением NH- и NH_2 -групп гидразинового фрагмента. Сигналы протонов N-метильных групп урациловой части молекулы и заместителей в положении 7 имидазольного цикла остаются практически без изменений, а их форма, местоположение и интенсивность полностью соответствуют структуре.

Ацетоуксусный эфир является классическим синтоном для получения различных производ-



© Н.И.Романенко, Д.Г.Иванченко, О.А.Пахомова, Т.А.Шарапова, А.С.Коржова, 2014

Т а б л и ц а 1

¹H ЯМР-спектры синтезированных соединений

Соединение	δ-шкала, м.д.							
	CH _{аром}	C ⁸ NH (с, 1H)	C ⁵ H _{пирр} (с, 1H)	N ⁷ CH ₂ (2H)	NH ₂ (уш. с, 2H)	NCH ₃ (с, 3H)	CCH ₃ (3H)	Прочие
3	—	—	—	4.03 (т)	—	3.39; 3.18	0.84 (т)	1.62 (кв, 2H) – CH ₂
4	7.25 (м, 5H)	—	—	5.25 (с)	—	3.40; 3.24	—	—
5	7.28 (кв, 4H)	—	—	5.32 (с)	—	3.40; 3.22	2.24 (с)	—
6	7.44 (д, 2H); 7.30 (д, 2H);	—	—	5.54 (с)	—	3.43; 3.25	—	—
7	7.52 (д, 2H); 7.33 (т, 1H); 7.21 (д, 1H)	—	—	5.53 (с)	—	3.43	—	—
10	—	8.19	—	4.0 (т)	4.38	3.39; 3.19	0.83 (т)	1.65 (м, 2H) – CH ₂
11	7.24 (м, 5H)	8.33	—	5.29 (с)	4.39	3.37; 3.15	—	—
12	7.11 (кв, 4H)	8.33	—	5.26 (с)	4.40	3.38; 3.18	2.24 (с)	—
13	7.28 (кв, 4H)	8.26	—	5.30 (с)	4.11	3.42; 3.23	—	—
14	7.47 (м, 2H); 7.34–7.18 (м, 2H)	8.40	—	5.31 (с)	4.48	3.39; 3.18	—	—
15	7.24 (т, 2H); 6.85–6.25 (м, 3H)	8.17	—	4.18 (т)	4.35	3.36; 3.10	—	3.95 (т, 2H) – OCH ₂ ; 2.08 (м, 2H) – CCH ₂
16	—	—	6.04	4.53 (кв)	—	3.42; 3.24	2.47–2.50 (с, с); 1.37 (т)	—
17	—	—	6.04	4.24 (т)	—	3.43; 3.25	2.47–2.50 (с, с); 0.76 (т)	1.54 (м, 2H) – CH ₂
18	7.38 (м, 3H); 7.00 (м, 2H)	—	5.93	5.20 (с)	—	3.43; 3.24	2.48; 2.45	—
19	6.97 (кв, 4H)	—	5.93	5.54 (с)	—	3.42; 3.24	2.48 (с); 2.45 (с); 2.18 (с)	—
20	7.28 (д, 2H); 7.07 (д, 2H)	—	5.94	5.57 (с)	—	3.43; 3.24	2.48 (с); 2.46 (с)	—
21	7.37 (д, 1H); 7.19 (м, 2H); 6.85 (д, 1H)	—	5.92	5.70 (с)	—	3.43; 3.22	2.38 (с); 2.36 (с)	—
22	7.13 (т, 1H); 6.78 (т, 1H); 6.56 (д, 2H)	—	5.74	4.58 (т)	—	3.40; 3.21	2.40 (с); 2.29 (с)	3.69 (т, 2H) – OCH ₂ ; 2.16 (м, 2H) – CCH ₂

ных пиразолона-5. Поэтому мы изучили реакцию гидразинотеофиллинов 9–15 с избытком ацетоуксусного эфира в ледяной уксусной кислоте с целью синтеза еще не описанных 8-(пиразолил-1)теофиллинов структуры А. Установлено, что кипячение указанных синтонов неожиданно приводит к получению ранее не известных 7-замещенных 8-(3,4диметил-6-оксопирано[2,3-с]пиразол-1-ил)-теофиллина (16–22) (схема).

По нашему мнению, реакция протекает через стадию образования производных пиразолона-5 (А). Далее под действием избытка ацетоук-

сусного эфира осуществляется ацилирование енольной формы пиразолона-5 с образованием 3-оксобутаноильных производных. В дальнейшем происходит внутримолекулярное электрофильное замещение с участием енольной формы ацильных производных по положению 4 π-избыточного пиразольного ядра. Реакция сопровождается дегидратацией и замыканием пиранового цикла. Однако для выяснения ее механизма и стереохимических особенностей необходимы дополнительные исследования.

Строение полученных производных пира-

нопиразола 16—22 убедительно подтверждают данные ИК-, ПМР-спектроскопии и масс-спектрометрии.

В ИК-спектрах пиранопиразолов 16—22 в отличие от спектров 8-бромо- и 8-гидразинотеофиллинов фиксируется полоса валентных колебаний карбонильной группы пиранового ядра в интервале 1771—1749 см⁻¹. Амидные карбонилы урациловой части молекулы поглощают в интервале 1700—1655 см⁻¹.

В ПМР-спектрах пиранопиразолов 16—22 (табл. 1) наблюдаются синглеты интенсивностью в одну протонную единицу в диапазоне 6.04—5.74 м.д., обусловленные резонансом протона в положении 5 пиранового ядра. Протоны метильных групп в положениях 3 и 4 пиранопиразолов регистрируются в виде интенсивных синглетов в интервале 2.5—2.35 м.д. Сигналы протонов заместителей в положениях 1, 3, 7 ксантиновой части молекулы полностью соответствуют предложенным структурам.

В масс-спектрах пиранопиразолов 19 и 22 фиксируются пики молекулярных ионов, соответствующих рассчитанным молекулярным массам.

Сказанное выше однозначно подтверждает строение производных пирано[2,3-с]пиразола.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Температуру плавления определяли открытым капиллярным способом на приборе ПТП (М). Элементный анализ выполняли на приборе Elementar Vario L cube. Спектры ЯМР снимали на спектрометре Bruker SF-200 (рабочая частота 200 МГц, растворитель ДМСО, внутренний стандарт — ТМС). Масс-спектры записывали на приборе Varian 1200L, ионизация — электронный удар (70 эВ) при прямом введении образца. ИК-спектры регистрировали на приборе фирмы Bruker Alpha в области 4000—400 см⁻¹ с использованием приставки ATR (прямое введение вещества). Данные элементного анализа всех соединений отвечали вычисленным. Физико-химические свойства синтезированных соединений приведены в табл. 1, 2.

Синтез 8-бромотеофиллина (1) описан в работе [9], 8-бромо(2)-, 8-гидразино(9)-7-этилтеофиллина — в работе [10].

8-бромо-7-н-пропилтеофиллин (3). Смесь 52.0 г (0.2 моль) 8-бромотеофиллина (1), 16.8 г (0.02 моль) NaHCO₃, 23 мл (0.25 моль) 1-бромпропана в 250 мл ДМФА кипятили 1 ч и в горячем виде фильтровали, фильтрат охлаждали, разбавляли

Т а б л и ц а 2

Физико-химические свойства синтезированных соединений

Соединение	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$	Эмпирическая формула	Выход, %
3	137–138	C ₁₀ H ₁₃ N ₄ O ₂ Br	98.0
4	165–167	C ₁₄ H ₁₃ N ₄ O ₂ Br	96.5
5	182–183	C ₁₅ H ₁₅ N ₄ O ₂ Br	97.8
6	194–195	C ₁₄ H ₁₂ N ₄ O ₂ BrCl	90.9
7	161	C ₁₄ H ₁₂ N ₄ O ₂ Br ₂	72.9
10	217–218	C ₁₀ H ₁₆ N ₆ O ₂	72.0
11	197–198	C ₁₄ H ₁₆ N ₆ O ₂	93.3
12	238–240	C ₁₅ H ₁₈ N ₆ O ₂	95.5
13	243–245	C ₁₄ H ₁₅ N ₆ O ₂ Cl	95.2
14	194–195	C ₁₄ H ₁₅ N ₆ O ₂ Br	92.0
15	167–168	C ₁₆ H ₂₀ N ₆ O ₃	89.5
16	251–252	C ₁₇ H ₁₈ N ₆ O ₄	24.3
17	242–243	C ₁₈ H ₂₀ N ₆ O ₄	23.7
18	218–219	C ₂₂ H ₂₀ N ₆ O ₄	46.5
19	200–201	C ₂₃ H ₂₂ N ₆ O ₄	34.1
20	247–248	C ₂₂ H ₁₉ N ₆ O ₄ Cl	43.4
21	207–208	C ₂₂ H ₁₉ N ₆ O ₄ Br	47.3
22	184–186	C ₂₄ H ₂₄ N ₆ O ₅	40.6

водой, осадок отфильтровывали, промывали водой и кристаллизовали из водного диоксана.

Аналогично получали 7-бензил-8-теофиллины (4–7). Синтез 8-бромо-7-(3-феноксипропил-1)-теофиллина (8) приведен в работе [11].

8-гидразино-7-этилтеофиллин (9). Раствор 5.74 г (0.02 моль) 8-бромо-7-этилтеофиллина (2), 5.0 мл (0.1 моль) гидразингидрата в смеси 20 мл воды и 20 мл диоксана кипятили 2 ч (через 30 мин с начала кипения выпадал осадок продукта), охлаждали, прибавляли 30 мл воды, осадок отфильтровывали, промывали водой и кристаллизовали из водного диоксана.

Подобным образом получали гидразинотеофиллины (9–15).

7-этил-8-(3,4-диметил-6-оксопирано[2,3-с]пиразолил-1)-теофиллин (16). Раствор 2.58 г (0.01 моль) гидразинотеофиллина (9), 5 мл (0.04 моль) ацетоксусного эфира в 10 мл ледяной уксусной кислоты кипятили 6 ч, охлаждали до +5 °С, через 24 ч осадок отфильтровывали, промывали

50 %-м пропанолом-2, затем водой и кристаллизовали из водного пропанола-2.

Так же синтезировали *пиранопиразол 17* (вода—пропанол-2), *18–22* (вода—диоксан).

Масс-спектр 7-*n*-метилбензил-8-(3,4-диметил-6-оксопирано[2,3-*c*]пиразолил-1-)теофиллина (19) (*m/z*, %): 447 ($M^+ + 1$, 11.2); 446 (M^+ , 43.1); 342 (9.2); 106 (14.1); 105 (99.9); 104 (5.9); 103 (8.1); 79 (7.0); 77 (9.8); 67 (6.1); 52 (6.9).

Масс-спектр 7-(3-феноксипропил)-8-(3,4-диметил-6-оксопирано[2,3-*c*]пиразолил-1-)теофиллина (22) (*m/z*, %): 477 ($M^+ + 1$, 10.8); 476 (M^+ , 48.1); 450 (8.5); 384 (10.7); 383 (19.0); 342 (6.5); 220 (18.7); 219 (99.9); 218 (5.2); 177 (6.5); 150 (8.6); 122 (8.6); 121 (5.8); 109 (15.8); 108 (8.9); 107 (27.4); 95 (6.5); 94 (16.2); 93 (8.8); 92 (6.7); 82 (11.4); 81 (6.1); 80 (8.3); 79 (11.0); 78 (7.0); 77 (32.3); 68 (8.3); 67 (18.5); 66 (5.9); 65 (8.3); 60 (9.5); 53 (6.5); 52 (11.3); 51 (5.2).

ВЫВОДЫ. Найдена новая реакция бициклизации гидразинотеофиллинов под действием ацетоуксусного эфира, в результате чего разработан простой метод синтеза 7-замещенных 8-(3,4-диметил-6-оксопирано[2,3-*c*]пиразол-1-ил)теофиллина — перспективных биологически активных веществ. Строение синтезированных соединений доказано данными ИК-, ПМР-спектроскопии, масс-спектрометрии.

РЕЗЮМЕ. Розроблено метод синтезу 7-заміщених 8-(3,4-диметил-6-оксопірано[2,3-*c*]піразол-1-іл)теофіліну. Будову синтезованих сполук доведено даними ІЧ-, ПМР-спектроскопії, мас-спектрометрії. Запропо-

новано ймовірний механізм утворення похідних пірано[2,3-*c*]піразолу.

SUMMARY. There was developed a method of 7-substituted 8-(3,4-dimethyl-6-oxopyrano[2,3-*c*]pyrazol-1-yl)theophylline. The structure of the synthesized compounds has been proved by the data of IR-, NMR-spectroscopy and mass-spectrometry. A probable mechanism for the formation of derivatives of pyrano[2,3-*c*]pyrazole.

ЛИТЕРАТУРА

1. Cygankil W.A., Gorczyca M., Zejc A., Zimon R. // Acta pol. pharm. -1977. -**34**, № 6. -P. 607—612.
2. Czarnecki R., Librowski T., Pawlowski M. // Pol. J. Pharmacol. -2001. -**53**, № 2. -P. 131—136.
3. Pat. 2004018468 A2 WO, C 07 D 473/04, A 61 K 31/522, A 61 P 3/10. -Publ. 04.03.2004.
4. Pat. 2008/0058354 A1 USA, C 07 D 473/02, A 61 K 31/522, A 61 P 11/00. -Publ. 06.03.2008.
5. Kumar D., Singh Sh.P. // Heterocycles. -2004. -**63**, № 1. -P. 145—173.
6. Романенко М.І., Мартинюк О.О., Іванченко Д.Г., Прийменко Б.О. // Запорж. мед. журн. -2010. -**12**, № 6. -С. 74—77.
7. Іванченко Д.Г., Романенко М.І., Самура Б.А. та ін. // Актуальні питання фарм. і мед. науки та практики. -Запоріжжя. -2012. -№ 2 (8). -С. 44—47.
8. Іванченко Д.Г., Назаренко М.В., Романенко М.І., Пахомова О.О. // Укр. хим. журн. -2013. -**79**, № 6. -С. 115—121.
9. Eckstein M., Gorczyca M., Zlyc A. // Acta Pharm. Jugoslav. -1972. -**22**, № 4. -P. 133—136.
10. Gorczyca M. // Sci. Pharm. -1965. -**33**, № 1. -P. 177—179.
11. Eckstein M. // Dissertationes pharmaceuticae. -1962. -**XIV**, № 4. -P. 401—409.

Запорожский государственный медицинский университет

Поступила 25.07.2014

О.С.Калкаманова, Д.О.Літвінов, А.М.Каратєєв

КІНЕТИЧНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ СИНТЕЗУ ФУРФУРИЛОКСИПРОПІЛЦИКЛОКАРБОНАТУ

Синтезовано фурфурилоксипропілциклокарбонат (ФОПЦК) із фурфурилгліцидилового етеру та вуглекислого газу. Реакцію карбонізації проведено як під тиском, так і за атмосферних умов у присутності амонієвих та фосфонієвих солей. Досліджено кінетичні закономірності синтезу та визначено фізико-хімічні константи ФОПЦК.

ВСТУП. Останнім часом хімія вуглекислого газу (CO_2) привертає значну увагу як з економічної, так і з екологічної точки зору. CO_2 — це необмежене, найпоширеніше та найдешевше джерело вуглецю, крім того, він нетоксичний та незаймистий газ, що може бути вилучений з природних джерел або відновлений як побічний продукт хімічних процесів. Хімічна утилізація CO_2 у промислових масштабах — це синтез циклокарбонатів (ЦК), яким в останні 20 років приділяється особлива увага, оскільки це новий клас сполук для отримання екологічно безпечних “неізоціанатних” полігидроксиуретанів (ПГУ) [1–5].

Синтезу ЦК присвячена велика кількість робіт, де досліджується, яким чином на реакцію впливають різноманітні каталізatori і каталітичні системи, спосіб використання CO_2 у надкритичному чи газоподібному стані та температурні умови [6–10]. Найбільш розповсюдженими каталізаторами для синтезу ЦК є четвертинні амонієві та фосфонієві солі.

Фурфурилоксипропілциклокарбонат (ФОПЦК) — це речовина багатоцільового призначення, яку повністю можна синтезувати із поновлюваних джерел сировини. У попередніх наших дослідженнях показано, що ФОПЦК використовується як основний компонент для отримання неізоціанатних ПГУ різної будови та як затверджувач рідкоскляних сумішей у ливарному виробництві [11, 12].

Дана робота присвячена вивченню кінетичних закономірностей синтезу ФОПЦК у присутності амонієвих і фосфонієвих солей різного складу та встановленню найкращих умов для цього.

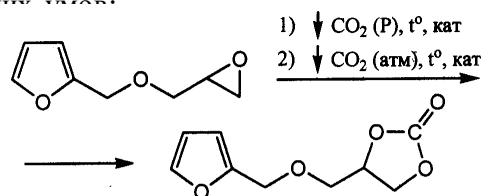
ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Фурфуриловий спирт (ФС) та епіхлоргідрин (ЕХГ) — комерційні реагенти, придбані в фірмі Лабораторний світ ЛТД. Вміст основної речовини

(ВОР) для всіх реагентів складає 99 %.

Каталізatori, які використовувалися для синтезу ФОПЦК: триетилбензиламоній бромід (ТЕБАБ), триметилцетиламоній бромід (ТМЦАБ), тетраетиламоній бромід (ТЕАБ), триетилбензиламоній хлорид (ТЕБАХ), тетрафенілфосфоній бромід (ТФФБ), тетрабутиламоній бромід (ТБАБ).

Фурфурилгліцидиловий етер (ФГЕ) — вихідну речовину для синтезу ФОПЦК, отримували реакцією конденсації ФС із ЕХГ за методикою, представленою в роботі [13]. ФГЕ має $t_{\text{кип}} = 100\text{--}104^\circ\text{C}$ при 11 мм.рт.ст.; $n_d^{20} = 1.4810$ (співпадає з літературними даними); $\rho = 1.45 \text{ г/см}^3$; е.ч. = 27.3 %. ВОР складає 98 %.

ФОПЦК синтезували взаємодією ФГЕ з CO_2 як у надкритичному стані, так і за атмосферних умов.



Для реакцій у надкритичному стані використовували автоклав об'ємом 300 мл. CO_2 завантажували з балону в рідкому стані.

Реакції за атмосферних умов проводили у циліндричному реакторі з пористим дном (матеріал, подібний до фільтру Шотта № 2), через яке подавали газоподібний CO_2 . Співвідношення внутрішнього діаметра реактору до стовпа рідини (ФГЕ) становить 1 до 4. Завантаження ФГЕ — 5 г, витрати CO_2 — 12 л/год.

Синтез ФОПЦК виконували в ізотермічних умовах. Реакцію контролювали за зміною епоксидного числа. Для математичних розрахунків застосовували базове диференційне рівняння для ізотермічних умов: $d\alpha/d\tau = k(T) \cdot f(\alpha_i)$, де

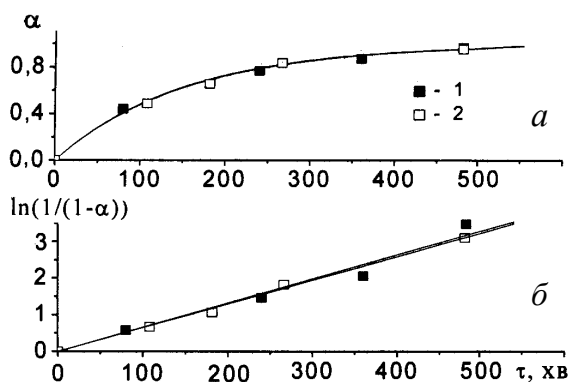


Рис. 1. Кінетичні параметри синтезу ФОПЦК під тиском CO_2 при 90°C . *a* — ступінь завершеності $\alpha = 1 - e^{-k\tau}$; *б* — анаморфоза кінетичної кривої у рамках рівняння 1-го порядку: 1 — ТФФБ (2% мас.); 2 — ТБАБ (2% мас.); $k = 0.66$ (1), $0.647 \cdot 10^{-2} \text{ х}^{-1}$ (2). Тут і на рис. 2 символи — експериментальні дані, суцільні лінії — результати обчислень.

відношення об'ємів вихідного реагенту (ФГЕ) до об'єму реактору — 1/10 (зменшення співвідношення об'ємів знижувало вихід продукту при однакових умовах синтезу; збільшення співвідношення об'ємів не впливало на вихід продукту). Оптимальний початковий тиск в реакторі під час завантаження CO_2 — 3.2 МПа (зростання початкового тиску не впливає на вихід та швидкість реакції), температура реакції 90°C , масова частка каталізатора 2%. Експериментальні результати синтезу ФОПЦК при вказаних вище параметрах реакції добре описуються кінетичним рівнянням першого порядку (рис. 1).

Щоб порівняти кінетичні характеристики, синтез ФОПЦК за атмосферних умов проводили при 90°C та з масовою часткою каталізатора 2% (рис. 2). Для розрахунку значень енергії активації синтезу ФОПЦК досліджували при різ-

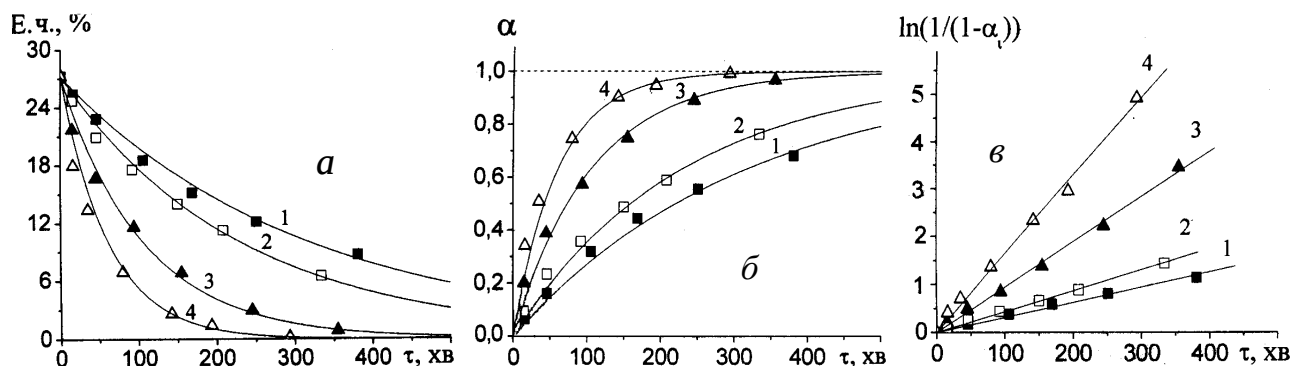


Рис. 2. Залежність епоксидного числа (*a*), ступінь завершеності (*б*), анаморфоза кінетичної кривої у рамках рівняння 1-го порядку (*в*) синтезу ФОПЦК за атмосферних умов, каталізатор — ТФФБ (2% мас.) за температур: 1 — 72, 2 — 82, 3 — 95, 4 — 105; $k = 0.315$ (1), 0.436 (2), 0.946 (3), 1.646 (4) $\cdot 10^{-2} \text{ х}^{-1}$ (*в*).

$d\alpha/d\tau$ — швидкість реакції; $k(T)$ — константа швидкості відповідно до рівняння Ареніуса; $f(\alpha_i)$ — кінетична функція; α_i — ступінь завершення реакції до моменту часу τ_i ; n — порядок реакції. У розрахунках використовували таке кінетичне рівняння: $f(\alpha_i) = (1 - \alpha_i)^n$.

Значення енергії активації обчислювали графічною обробкою експериментальних даних в ареніусівських координатах $\ln k = f(1/T)$.

ПМР-спектроскопію проводили з допомогою спектрометра Varion Mercury VX-200, розчинник $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$, ІЧ-спектроскопію — на спектрофотометрі Specord IR 75 з призми NaCl , KBr .

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Під час дослідження синтезу ФОПЦК з використанням надкритичного CO_2 встановлено оптимальне спів-

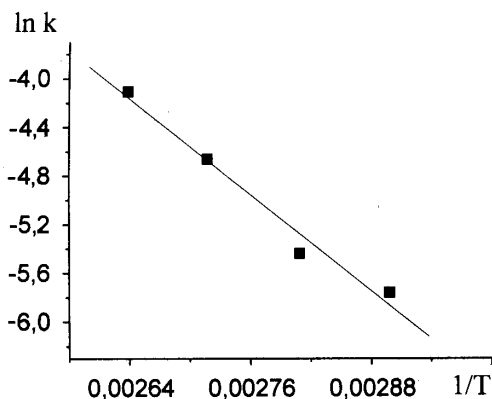


Рис. 3. Розрахунок E_a синтезу ФОПЦК за атмосферних умов у рамках ареніусівських координат, каталізатор — ТФФБ (2% мас.). $E_a = 54.6 \pm 3 \text{ кДж/моль}$.

них температурах (рис. 2), сам розрахунок наведено на рис. 3.

Кінетичні параметри синтезу ФОПЦК за атмосферних умов з іншими каталізаторами (масова частка каталізатора 2 %) наведені в табл. 1. Каталітичну активність каталізаторів досліджували за однієї мольної концентрації та при 87 °С (табл. 2). Отриманий ФОПЦК як під тиском CO₂, так і за атмосферних умов має абсолютно однакові фізико-хімічні константи (табл. 3).

Т а б л и ц я 1

Кінетичні параметри синтезу ФОПЦК за атмосферних умов ($n = 1$)

Каталізатор	t , °С	k , 10^{-2} х^{-1}	E_a , кДж/моль
БТЕАБ	72	0.175	73.4 (± 0.6)
	82	0.379	
	95	0.890	
	105	1.646	
БТЕАХ	72	0.207	63.9 (± 3.2)
	82	0.479	
	93	0.729	
	100	1.196	
ТЕАБ	72	0.416	55.1 (± 1)
	82	0.777	
	95	1.408	
	105	2.282	
ТМЦАБ	72	0.291	55.1 (± 1.3)
	82	0.557	
	95	0.969	
	105	1.618	
ТБАБ	72	0.341	53.5 (± 2)
	82	0.649	
	95	1.097	
	105	1.723	

Т а б л и ц я 2

Активність каталізаторів у синтезі ФОПЦК ($C_{\text{кат}} = 0.071$ моль/л)

Каталізатор	$C_{\text{кат}}$, % мас.	k , 10^{-2} х^{-1}
ТЕАБ	1.3	1.197
ТФФБ	2.6	0.988
ТБАБ	2.0	0.624
ТМЦАБ	2.3	0.559
БТЕАБ	1.7	0.519
БТЕАХ	1.4	0.397

Т а б л и ц я 3

Фізико-хімічні константи синтезованих ФОПЦК та ФГЕ

Показник	ФОПЦК	ФГЕ
$T_{\text{кип}}$, °С ($P = 10$ мм рт.ст)	192–194	104
n_d^{20}	1.4920	1.4810
ρ , г/см ³ ($t = 25$ °С)	1.45	1.122
Е. ч., %	0.15	27.3

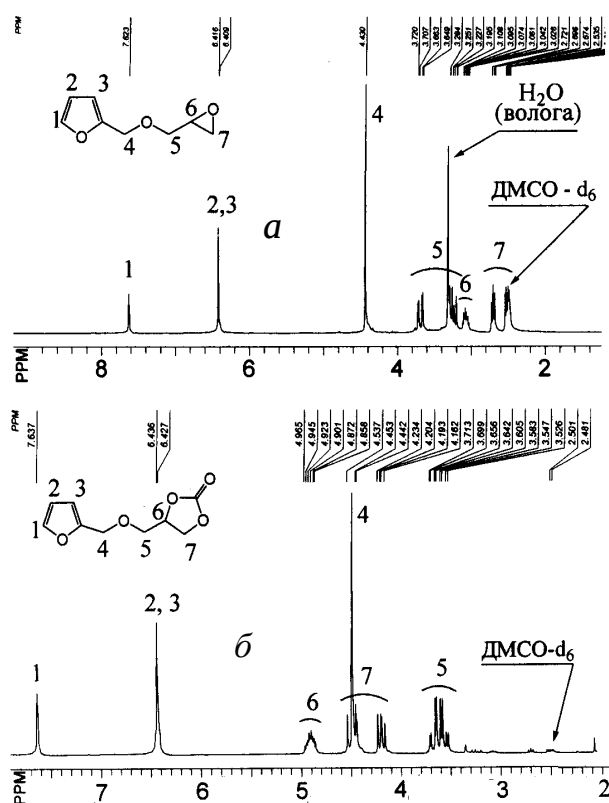


Рис. 4. ПМР-спектри синтезованих ФГЕ (а) і ФОПЦК (б).

Будову ФОПЦК досліджували методами ПМР- (рис. 4) та ІЧ-спектроскопії (рис. 5). ІЧ-спектри знімали у розчині диметилсульфоксиду (ДМСО) для зменшення інтенсивності смуги поглинання карбонільної групи в циклокарбонаті.

Аналіз ПМР-спектрів (рис. 4) показав, що утворився циклокарбонат, сигнали протонів (6,7H) ФГЕ після синтезу ФОПЦК зсуваються в область слабого поля. Оскільки епоксидне кільце перетворюється на циклокарбонатне, відбуває-

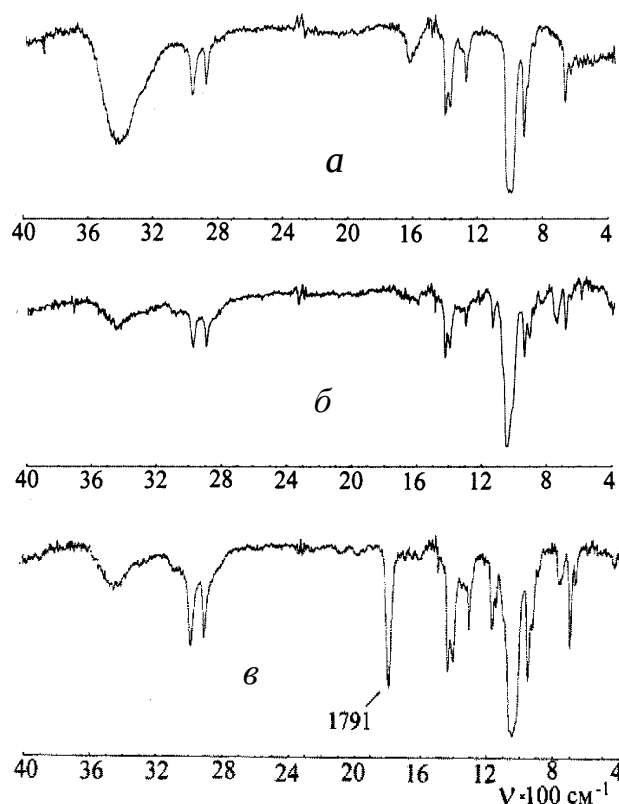


Рис. 5. ІЧ-спектри ДМСО (а), ФГЕ (б) та ФОПЦК (в).

ться зміна електронної густини у середині кільця, що і впливає на зсув сигналів протонів (6,7H). Зміна електронної густини також впливає на зсув (5H) протону, який знаходиться поруч з циклокарбонатним кільцем. Зсуви протонів (1,2, 3,4H) залишаються без зміни.

Поява смуги поглинання при 1791 см^{-1} (рис. 5,в) вказує на валентні коливання карбонільної групи циклокарбонатного кільця в молекулі ФОПЦК.

Результати синтезу ФОПЦК під тиском CO_2 та за атмосферних умов вказують на те, що ця реакція швидше (в 1.66 рази) проходить за атмосферних умов. Із використаних каталізаторів найбільшу каталітичну активність виявляє ТЕАБ.

Національний технічний університет
“Харківський політехнічний інститут”

РЕЗЮМЕ. Синтезовано фурфурилоксипропил-циклокарбонат (ФОПЦК) із фурфурилглицидилового ефіра та вуглекислого газу. Реакція карбонізації проведена як під тиском, так і при атмосферних умовах в присутстві аммонієвих і фосфонієвих солей. Изучены кинетические закономерности синтеза и определены физико-химические константы ФОПЦК.

SUMMARY. Furfuryl oxypropyl cyclocarbonate (FOPCC) has been synthesized from furfuryl glycidyl ether and carbon dioxide. The carbonization reaction was carried out both under the pressure and atmospheric conditions in the presence of ammonium and phosphonium salts. There were investigated kinetics of synthesis and defined physico-chemical constants FOPCC.

ЛІТЕРАТУРА

1. Chunshan Song // Catal. Today. -2006. -**115**, № 1–4. -P. 2–32.
2. Takeshi Endo // Prepr. Pap.-Amer. Chem. Soc., Div. Fuel Chem. -2004. -**49**, № 1. -P. 112–113.
3. North M., Pasquale R., Young C. // Green Chem. -2010. -№ 12. -P. 1514–1539.
4. Webster D.C. // Progress in Organic Coatings. -2003. -**47**, № 1. -P. 77–86.
5. Михеев В.В. Неизоцианатные полиуретаны. -Казань: КНИТУ, 2011. -С. 292.
6. Пат. 5095124, США, Cl. C07D 407/00; C07 D 301/00. -Publ. 10.03.1992.
7. Tadatomi Nishikubo, Atsushi Kameyama, Jun Yamashita et al. // J. Polymer Sci. Pt A: Polym. Chem. -1993. -**31**, № 4. -P. 939–947.
8. Jeong-Yeol Moon, Jeong-Gyu Yang, Sung-Mi Jung et al. // Korean. J. Chem. Eng. -1997. -**14**, № 6. -P. 507–512.
9. Calo V., Nacci A., Monopoli A. et al. // Org. Lett. -2002. -**4**, № 15. -P. 2561–2563.
10. Jin-Quan Wang, De-Lin Kong, Jian-Yu Chen et al. // J. Molecular Catal. A: Chem. -2006. -**249**, № 1–2. -P. 143–148.
11. Калкаманова О.С., Пантелева Л.В., Литвинов Д.А. и др. // Башкир. хим. журн. -2012. -**19**, № 5. -С. 43–45.
12. Берлизева Т.В., Пономаренко О.И., Каратеев А.М. и др. // Компрессорное и энергетическое машиностроение. -2013. -№ 3(33).
13. А.с. 578312 СССР, кл. C 07 D 407/12. -Опубл. 30.10.77; Бюл. № 40.

Надійшла 23.06.2014