

УКРАИНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

№ 2

Том 79
январь
2013

Научный журнал

Основан в январе 1925 года

Выходит 6 раз в год

Зміст

Неорганічна та фізична хімія

- ТИТОВ Ю.О., СЛОБОДЯНИК М.С., ПОЛУБІНСЬКИЙ В.В., БІЛЯВИНА Н.М., МАРКІВ В.Я., ЧУМАК В.В. Особливості механізмів утворення сполук типу $Ba_nB_{n-1}O_{3n}$ ($B = Nb, Ta, Sn, n = 5, 6$) із систем спільноосаджених гідроксикарбонатів 69
- РАНСЬКИЙ А.П., ЄВСЄЄВА М.В., ПАНЧЕНКО Т.І., ГОРДІЄНКО О.А. Синтез і властивості гетерометалевих координаційних сполук купруму(II), ніколу(II) або кобальту(II) і лужно-земельних елементів з N,N'-біс(саліциліден)семикарбазидом 74
- ЗАПОЛЬСЬКИЙ А.К. Гідролітична полімеризація сульфату алюмінію в розбавлених водних розчинах 81
- НЕТРЕБА С.Є. Синтез і дослідження молекулярної та кристалічної структури координаційного металополімеру нітрату кадмію з 4,4,10,10-тетраметил-1,3,7,9-тетраазоспіро[5.5]-ундекан-2,8-діоном 88
- НІКОЛАСВСЬКИЙ А.М., ВІНОГРАДОВ В.В., ХИЖАН О.І., КНИГА О.П. Особливості антиоксидантної дії фенілгідразону бензальдегіду 94

Аналітична хімія

- СТОЯНОВ О.О., СТОЯНОВА І.В., ЧИВИРЬОВА Н.О., АНТОНОВИЧ В.П. Використання похідної спектрофотометрії для виявлення і визначення церію(III) у присутності церію(IV) 98
- СИРОТЧУК О.А., ДІДУХ І.Р., ЗАЙЦЕВ В.М., КУРАС С.Ф. Хроматографічне визначення парабенів ТРОХИМЕНКО О.М. Спектрофотометричне визначення йодату за його реакцією з йодидом у йодованій солі 102

Органічна хімія

- ДЯЧЕНКО І.В., ВОВК М.В. Синтез нових поліфункціональних похідних 2,3,5,6,7,8-гексагідроізохіноліну 114
- АЛЕКСАНДРОВА К.В., ЮРЧЕНКО Д.М., РОМАНЕНКО М.І. Синтез, реакції та фізико-хімічні властивості похідних 7-(3-тіо-4-феніл-1,2,4-тріазоліл-5)-метилксантину 120
- ПИСАНЕНКО Д.А., СМІРНОВ-ЗАМКОВ Ю.І., КЛИМКО Ю.Є. Кінетика рідкофазного окислення 3-арилциклопентенів 126

Содержание

Неорганическая и физическая химия

- ТИТОВ Ю.А., СЛОБОДЯНИК Н.С., ПОЛУБІНСЬКИЙ В.В., БЕЛЯВИНА Н.Н., МАРКІВ В.Я., ЧУМАК В.В. Особенности механизмов образования соединений типа $Ba_nB_{n-1}O_{3n}$ ($B = Nb, Ta, Sn, n = 5, 6$) из систем совместноосажденных гидроксокарбонатов 69

РАНСКИЙ А.П., ЕВСЕЕВА М.В., ПАНЧЕНКО Т.И., ГОРДИЕНКО О.А. Синтез и свойства гетерометаллических координационных соединений меди(II), никеля(II) или кобальта(II) и щелочно-земельных элементов с N,N'-бис(салицилиден)семикарбазидом	74
ЗАПОЛЬСКИЙ А.К. Гидролитическая полимеризация сульфата алюминия в разбавленных водных растворах	81
НЕТРЕБА Е.Е. Синтез и исследование молекулярной и кристаллической структуры координационного металлополимера нитрата кадмия с 4,4,10,10-тетраметил-1,3,7,9-тетраазоспиро[5.5]ундекан-2,8-дионом	88
НИКОЛАЕВСКИЙ А.Н., ВИНОГРАДОВ В.В., ХИЖАН Е.И., КНИГА О.П. Особенности антиоксидантного действия фенилгидразона бензальдегида	94

Аналитическая химия

СТОЯНОВ А.О., СТОЯНОВА И.В., ЧИВИРЕВА Н.А., АНТОНОВИЧ В.П. Использование производной спектрофотометрии для обнаружения и определения церия(III) в присутствии церия(IV)	98
СИРОТЧУК А.А., ДИДУХ И.Р., ЗАЙЦЕВ В.Н., КУРАС С.Ф. Хроматографическое определение парабенов	102
ТРОХИМЕНКО О.М. Спектрофотометрическое определение иодата по его реакции с иодидом в иодированной соли	108

Органическая химия

ДЯЧЕНКО И.В., ВОВК М.В. Синтез новых полифункциональных производных 2,3,5,6,7,8-гексагидроизохинолина	114
АЛЕКСАНДРОВА К.В., ЮРЧЕНКО Д.М., РОМАНЕНКО Н.И. Синтез, реакции и физико-химические свойства производных 7-(3-тио-4-фенил-1,2,4-триазолил-5)-метилксантина	120
ПИСАНЕНКО Д.А., СМЕРНОВ-ЗАМКОВ Ю.И., КЛИМКО Ю.Е. Кинетика жидкофазного окисления 3-арилциклопентенов	126

Contents

Inorganic and Physical Chemistry

TITOV Yu.A., SLOBODYANIK N.S., POLUBINSKII V.V., BELYAVINA N.N., MARKIV V.Ya, CHUMAK V.V. Peculiarities of mechanisms formation of $Ba_nB_{n-1}O_{3n}$ -type ($B = Nb, Ta, Sn, n = 5, 6$) compounds from the systems of co-precipitated hydroxy-carbonates	69
RANSKII A.P., YEVSEEVA M.V., PANCHENKO T.I., GORDIENKO O.A. Synthesis and properties of heterometallic coordination compounds of copper(II), nicole(II) or cobalt(II) and alkaline-earth elements with N,N'-bis(salicyliden)semicarbazide	74
ZAPOLSKII A.K. Hydrolytic polymerization of aluminum sulfate in dilute aqueous* solutions	81
NETREBA Ye.Ye. Synthesis and investigation of molecular and crystal structure of coordination metallopolymer cadmium nitrate with 4,4,10,10-tetramethyl-1,3,7,9-tetraazospiro[5.5]undecan-2,8-dion	88
NIKOLAEVSKII A.N., VINOGRADOV V.V., KHIZHAN Ye.I., KNIGA O.P. Peculiarities of phenylhydrazone of benzaldehyde antioxidant action	94

Analitical Chemistry

STOYANOV A.O., STOYANOVA I.V., CHIVIREVA N.A., ANTONOVICH V.P. Using of the derivative spectrophotometry for the detection and determination of the cerium(III) in the presence of cerium(IV)	98
SYROTCHUK A.A., DIDUKH I.R., ZAITSEV V.N., KURAS S.F. HPLC determination of parabens	102
TROHIMENKO O.M. Spectrophotometric determination of iodate by its reaction with iodide in iodized salt	108

Organic Chemistry

DYACHENKO I.V., VOVK M.V. Synthesis of the new polyfunctionalized derivatives of 2,3,5,6,7,8-hexahydroisoquinoline	114
ALEKSANDROVA K.V., YURCHENKO D.M., ROMANENKO N.I. Synthesis, reactions and physico-chemical properties of derivatives of 7-(3-thio-4-phenyl-1,2,4-triazolyl-5)-methylxanthine	120
PISANENKO D.A., SMIRNOV-ZAMKOV Yu.I., KLIMKO Yu.E. The kinetics of the liquid phase oxidation of 3-arylcylopentenes	126

УДК 546.431'882'883'814

Ю.О.Тітов, М.С.Слободяник, В.В.Полубінський, Н.М.Білявина, В.Я.Марків, В.В.Чумак
**ОСОБЛИВОСТІ МЕХАНІЗМІВ УТВОРЕННЯ СПОЛУК ТИПУ $Ba_nB_{n-1}O_{3n}$ ($B = Nb, Ta, Sn$,
 $n = 5, 6$) ІЗ СИСТЕМ СПІЛЬНООСАДЖЕНИХ ГІДРОКСИКАРБОНАТІВ**

Визначено умови і послідовності фазових перетворень при синтезі шаруватих перовскітоподібних сполук сімейства $A_nB_{n-1}O_{3n}$ ($A = Ba, B = Nb, Ta, Sn, n = 5, 6$) із систем спільноосаджених гідроксикарбонатів. Встановлено, що механізми формування їх шаруватої структури є двостадійними і включають стадії утворення проміжного дефектного перовскіту та його структурної перебудови в шарувату перовскітоподібну структуру.

ВСТУП. Підвищена увага до сполук типу $A_nB_{n-1}O_{3n}$ ($A = Ba, Sr, La, Nd; B = Nb, Ta, Ti, Zr, n = 6$) із шаруватою перовскітоподібною структурою (ШПС) викликана наявністю у керамік на їх основі комплексу діелектричних характеристик, які відповідають вимогам сучасної мікрохвильової техніки [1—4].

Одним із найбільш перспективних методів синтезу сполук типу $A_nB_{n-1}O_{3n}$ є енергозберігаючий метод синтезу із систем спільноосаджених компонентів, який дозволяє отримувати стехіометричні високоомогенні матеріали при відносно низьких температурах та забезпечує відтворюваність їх властивостей. На відміну від детально досліджених механізмів хімічного синтезу шаруватих титанатів $A^{II}La_4Ti_{n-1}O_{3n}$ ($A^{II} = Ca, Sr, n = 4—6$), $La_nTi_3B_{n-4}O_{3n}$ ($B^{III} = Fe, Sc, In, n = 5$) [5, 6] особливості формування ШПС багатшарових ($n > 4$) сполук типу $Ba_nB_{n-1}O_{3n}$ із систем спільноосаджених компонентів досі невідомі.

Мета даної роботи — дослідження закономірностей і умов утворення шаруватих сполук типу $Ba_nB_{n-1}O_{3n}$ ($B = Nb, Ta, Sn$) з різною ($n = 5$ та 6) товщиною перовскітоподібних блоків із систем спільноосаджених гідроксикарбонатів (СОГК).

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Використовували водні розчини $Ba(NH_4)_2CO_3$ і $SrCO_3$ марок х.ч. та метанольні розчини $NbCl_5$, $TaCl_5$ марок ос.ч. Осади СОГК одержували шляхом введення суміші розчинів солей в амонійно-карбонатний буферний розчин з $pH \approx 8.5$. Рентгенографічні дослідження полікристалічних зразків проведені на дифрактометрі ДРОН-3 (CuK_{α} -випромінювання з Ni -фільтром).

Термогравіметричні дослідження повітряно-сухих зразків СОГК проведені на дериватографі Q-1500 (еталон — Al_2O_3 , швидкість нагріву 10 град/хв).

Результати термогравіметричного дослідження зразків повітряно-сухих шихт СОГК із співвідношеннями $Ba : B^V = 5:4$ та $Ba : B^V : Sn = 6:4:1$ ($B^V = Nb, Ta$) показали наявність лише одного ендотермічного ефекту з максимумом в інтервалі температур 400—440 К, який супроводжується втратою маси і обумовлений одностадійним видаленням води.

Крім зазначеного ефекту, на дериватограмах шихти СОГК спостерігається також інтенсивна втрата маси зразків при $T > \sim 1020$ К, що обумовлена розкладом карбонатної компоненти СОГК. Відсутність на дериватограмах чітких екзотермічних ефектів, які супроводжують кристалізацію продукту, свідчить про те, що взаємодія компонентів у шихті СОГК Ba, B^V та Sn ($B^V = Nb, Ta$) носить „невибуховий”, поступовий характер.

Результати рентгенографічного дослідження послідовно термооброблених в інтервалі температур 870—1370 К зразків СОГК із співвідношенням $Ba : B^V = 5:4$ ($B^V = Nb, Ta$) (табл. 1, схеми 1, 2) показали, що утворення ніобатів і танталатів $Ba_5B^V_4O_{15}$ відбувається лише за двостадійним механізмом, який включає утворення із шихти СОГК однофазного дефектного перовскіту складу $(BaB^V_{0.8} \bullet_{0.2}O_3)$ та наступну перебудову його структури шляхом упорядкування розташування катіонів і оксигенних дефектів. Слід відзначити меншу температуру початку розкладу дефектного перовскіту $BaNb_{0.8} \bullet_{0.2}O_3$ (у по-

Т а б л и ц я 1

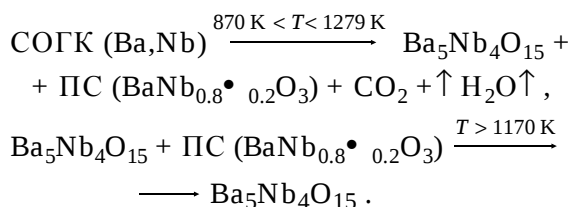
Фазовий склад кристалічних продуктів послідовної ($\tau=2$ год) термообробки СОГК із співвідношеннями $\text{Ba}:\text{B}^{\text{V}}=5:4$ і $\text{Ba}:\text{B}^{\text{V}}:\text{Sn}=6:4:1$ ($\text{B}^{\text{V}}=\text{Nb}, \text{Ta}$) та періоди кристалічної ґратки утворених фаз

T, K	Фазовий склад* і періоди кристалічної ґратки, нм	
	$\text{Ba}:\text{Nb}=5:4$	$\text{Ba}:\text{Ta}=5:4$
870	BaCO_3	BaCO_3
970	$\text{Ba}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ ($a=0.5786(7)$, $c=1.172(3)$) + ПС ($a=0.423(9)$)	ПС ($a=0.4116(2)$)
1020	$\text{Ba}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ ($a=0.5796(3)$, $c=1.172(2)$) + домішка ПС	ПС ($a=0.4108(3)$) + домішка $\text{Ba}_5\text{Ta}_4\text{O}_{15}$
1070	$\text{Ba}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ ($a=0.5794(3)$, $c=1.170(2)$) + домішка ПС	ПС ($a=0.4101(3)$) + домішка $\text{Ba}_5\text{Ta}_4\text{O}_{15}$
1120	$\text{Ba}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ ($a=0.5792(3)$, $c=1.1720(4)$) + домішка ПС	$\text{Ba}_5\text{Ta}_4\text{O}_{15}$ ($a=0.5786(4)$, $c=1.174(2)$) + ПС ($a=0.4112(8)$)
1170	$\text{Ba}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ ($a=0.5791(2)$, $c=1.1739(8)$) + домішка ПС	$\text{Ba}_5\text{Ta}_4\text{O}_{15}$ ($a=0.5787(3)$, $c=1.173(1)$) + домішка ПС ($a=0.4111(9)$)
1270	$\text{Ba}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ ($a=0.5802(3)$, $c=1.1788(9)$)	$\text{Ba}_5\text{Ta}_4\text{O}_{15}$ ($a=0.5799(5)$, $c=1.179(1)$)
	$\text{Ba}:\text{Nb}:\text{Sn}=6:4:1$	$\text{Ba}:\text{Ta}:\text{Sn}=6:4:1$
870	BaCO_3	BaCO_3
970	ПС ($a=0.4120(6)$)	ПС ($a=0.4114(2)$)
1070	ПС ($a=0.4123(3)$)	ПС ($a=0.4113(4)$)
1170	ПС ($a=0.4113(7)$) + домішка $\text{Ba}_6\text{Nb}_4\text{SnO}_{18}$	ПС ($a=0.4113(4)$)
1220	$\text{Ba}_6\text{Nb}_4\text{SnO}_{18}$ ($a=0.5807(4)$, $c=4.285(14)$) + домішка ПС ($a=0.4143(8)$)	ПС ($a=0.4120(5)$)
1270	$\text{Ba}_6\text{Nb}_4\text{SnO}_{18}$ ($a=0.5805(3)$, $c=4.273(4)$)	$\text{Ba}_6\text{Ta}_4\text{SnO}_{18}$ ($a=0.5798(3)$, $c=4.299(3)$) + ПС ($a=0.4137(8)$)
1370	$\text{Ba}_6\text{Nb}_4\text{SnO}_{18}$ ($a=0.5804(2)$, $c=4.266(2)$)	$\text{Ba}_6\text{Ta}_4\text{SnO}_{18}$ ($a=0.5800(2)$, $c=4.284(3)$) + домішка ПС ($a=0.4142$)
1470	$\text{Ba}_6\text{Nb}_4\text{SnO}_{18}$ ($a=0.5807(2)$, $c=4.257(1)$)	$\text{Ba}_6\text{Ta}_4\text{SnO}_{18}$ ($a=0.5805(2)$, $c=4.280(2)$) + сліди ПС ($a=0.413$)
1570	$\text{Ba}_6\text{Nb}_4\text{SnO}_{18}$ ($a=0.5805(2)$, $c=4.257(1)$)	$\text{Ba}_6\text{Ta}_4\text{SnO}_{18}$ ($a=0.5804(2)$, $c=4.270(2)$)

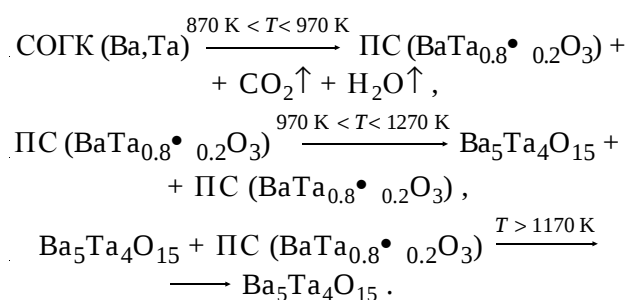
* На першому місці вказана основна фаза, інші — в порядку зменшення їх вмісту, ПС — перовскіт.

рівнянні із $\text{BaTa}_{0.8}\text{O}_{3.2}$, хоча кінцеві температури утворення $\text{Ba}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ та $\text{Ba}_5\text{Ta}_4\text{O}_{15}$ близькі і лежать в інтервалі температур $1170 < T < 1270$ К, що, в свою чергу, на $200\text{—}300$ К менше температур синтезу $\text{Ba}_5\text{B}^{\text{V}}_4\text{O}_{15}$ ($\text{B}^{\text{V}}=\text{Nb}, \text{Ta}$) за керамічною технологією.

Послідовність утворення $\text{Ba}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ з СОГК із співвідношенням $\text{Ba}:\text{Nb}=5:4$ (схема 1):



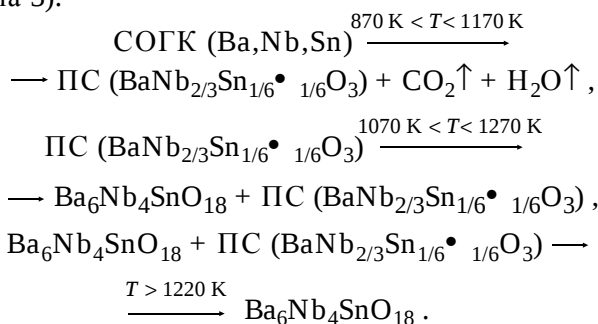
Послідовність утворення $\text{Ba}_5\text{Ta}_4\text{O}_{15}$ з СОГК із співвідношенням $\text{Ba}:\text{Ta}=5:4$ (схема 2):



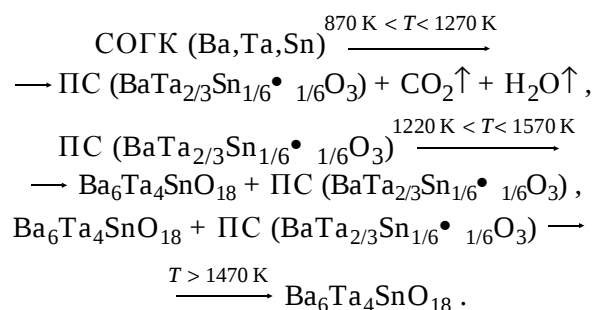
Аналіз результатів рентгенографічного дослідження послідовно термооброблених в інтервалі температур $870\text{—}1670$ К зразків СОГК із співвідношенням $\text{Ba}:\text{B}^{\text{V}}:\text{Sn}=6:4:1$ ($\text{B}^{\text{V}}=\text{Nb}, \text{Ta}$) (табл. 1, схеми 3, 4) показав, що механізми утворення $\text{Ba}_6\text{B}^{\text{V}}_4\text{SnO}_{18}$ ($\text{B}^{\text{V}}=\text{Nb}, \text{Ta}$) з шихти СОГК також є двостадійними.

Послідовність утворення $\text{Ba}_6\text{Nb}_4\text{SnO}_{18}$ з СО-

ГК із співвідношенням Ba : Nb : Sn = 6:4:1 (схема 3):



Послідовність утворення $\text{Ba}_6\text{Ta}_4\text{SnO}_{18}$ з СОГК із співвідношенням Ba : Ta : Sn = 6:4:1 (схема 4):



На першій стадії при $T > 870 \text{ K}$ утворюється однофазний продукт зі структурою перовскіту. Враховуючи співвідношення елементів у вихідній шихті та однофазність первинного кристалічного продукту, склад цієї фази відповідає формулі $\text{BaV}_{2/3}\text{Sn}_{1/6}^{\bullet} \text{O}_3$ і вказує на одночасну присутність у В-позиціях структури кубічного перовскіту атомів $\text{V}^{\bullet}$, Sn і вакансій. Слід відзначити, що температура початку цієї стадії близька до значень температур інтенсивної декарбонізації СОГК Ba, $\text{V}^{\bullet}$ ($\text{V}^{\bullet} = \text{Nb, Ta}$) та Sn.

На другій стадії відбувається трансформація структури дефектного перовскіту $\text{BaV}_{2/3}\text{Sn}_{1/6}^{\bullet} \text{O}_3$ у ШПС шляхом упорядкування розташування катіонів і оксигенних дефектів та розбивки нескінченного тривимірного оксигенооктаедричного каркасу перовскіту на двовимірні п'ятишарові блоки.

Беззаперечний інтерес для розуміння особливостей зазначеної вище трансформації становило визначення будови дефектного перовскіту. Результати визначення кристалічної структури одержаного термообробкою СОГК дефектного перовскіту складу $\text{Ba}(\text{Ta}_{2/3}\text{Sn}_{1/6}^{\bullet} \text{O}_3)$ наведено в табл. 2 і 3 та на рисунку.

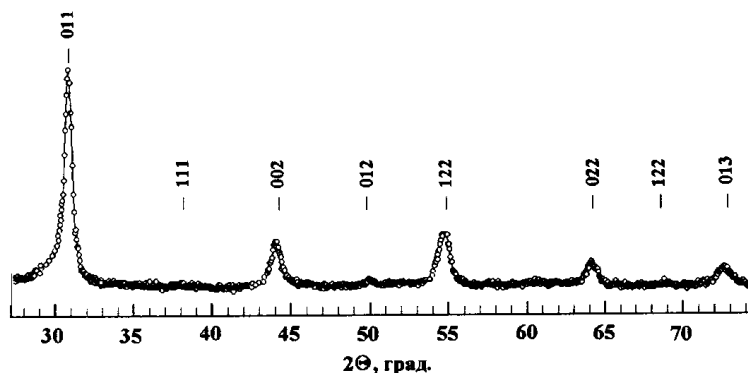
Одержані дані показали, що в структурі $\text{Ba}(\text{Ta}_{2/3}\text{Sn}_{1/6}^{\bullet} \text{O}_3)$ має місце статистичний розподіл атомів типу В (Ta, Sn) та вакансій у В-позиціях структури дефектного перовскіту, що корелює з відсутністю надструктурних відбиттів на його дифрактограмі. Відсутність впорядкованого розподілу атомів передбачає відносно значні (зіставні з міжатомними відстанями в елементарній комірці) переміщення атомів елементів та вакансій при трансформації структури дефектного перовскіту у довгоперіодну високовпорядковану ШПС, що повинно суттєво утруднювати цей перехід. Дійсно, аналіз умов пере-

Т а б л и ц я 2

Кристалографічні дані фази $\text{Ba}(\text{Ta}_{2/3}\text{Sn}_{1/6}^{\bullet} \text{O}_3)$ зі структурою дефектного перовскіту, яка одержана термообробкою СОГК (1120 K, 3 год) ($\text{CuK}\alpha_1$ -випромінювання) *

Атом	Позиція	X	Y	Z	Заповнення
Ba	1 a	0	0	0	1.00
Ta	1 b	0.5	0.5	0.5	0.666
Sn	1 b	0.5	0.5	0.5	0.167
O	3 c	0	0.5	0.5	1.00

* Просторова група $Pm\bar{3}m$ (по 221); період кристалічної ґратки $a = 0.4118(1) \text{ нм}$; незалежні відбиття 23; загальний ізотропний В-фактор $0.97(11) \cdot 10^{-2} \text{ нм}^2$; фактор недостовірності $R_B = 0.066$.



Фрагмент дифракційного спектру порошку (точки) і розрахунковий спектр (суцільна лінія) $\text{Ba}(\text{Ta}_{2/3}\text{Sn}_{1/6}^{\bullet} \text{O}_3)$ ($\text{CuK}\alpha_1$ -випромінювання, дискретний режим зйомки (крок сканування 0.03° , експозиція в точці 5 с)).

Т а б л и ц я 3

Результати розрахунку дифракційного спектру фази $\text{Ba}(\text{Ta}_{2/3}\text{Sn}_{1/6}^{\bullet 1/6})\text{O}_3$

$d_{\text{розн}}$	$d_{\text{експ}}$	$I_{\text{розн}}$	$I_{\text{експ}}$	hkl	$d_{\text{розн}}$	$d_{\text{експ}}$	$I_{\text{розн}}$	$I_{\text{експ}}$	hkl
НМ					НМ				
0.29117	0.29091	994	1000	011	0.11005	0.11003	154	182	123
0.23774	—	17	1	111	0.10294	0.10290	22	21	004
0.20589	0.20607	280	252	002	0.09987	—	0	1	223
0.18415	—	3	1	012	0.09987	—	0	1	014
0.16810	0.16802	359	340	112	0.09706	0.09706	29	87	033
0.14558	0.14546	154	148	022	0.09706	0.09706	58	87	114
0.13726	—	1	1	122	0.09447	—	1	1	133
0.13726	—	0	1	003	0.09207	0.09207	74	69	024
0.13021	0.13037	139	168	013	0.08986	—	1	1	124
0.12415	—	3	1	113	0.08779	0.08782	57	50	233
0.11887	0.11902	46	48	222	0.08405	0.08404	84	75	224
0.11420	—	1	1	023					

Т а б л и ц я 4

Температурні інтервали утворення і повного розкладу фаз зі структурою дефектного перовскіту та кількісний вміст вакансій у *B*-позиції їх структури

Проміжний дефектний перовскіт	Вакансії у <i>B</i> -позиції дефектного перовскіту, %	Температура утворення ПС, К	Температура повного розкладу ПС, К	Кінцева сполука $\text{A}_n\text{B}_{n-1}\text{O}_{3n}$ із ШПС
$\text{Ba}_{0.75}\text{La}_{0.25}\text{Ta}_{0.75}^{\bullet 0.25}\text{O}_3$	25	$970 < T < 1070$	$1120 < T < 1170$	$\text{Ba}_3\text{LaTa}_3\text{O}_{12}$ ($n=4$) [7]
$\text{BaTa}_{0.8}^{\bullet 0.2}\text{O}_3$	20	$870 < T < 970$	$1170 < T < 1270$	$\text{Ba}_5\text{Ta}_4\text{O}_{15}$ ($n=5$)
$\text{BaTa}_{2/3}\text{Sn}_{1/6}^{\bullet 1/6}\text{O}_3$	16.6	$870 < T < 970$	$1470 < T < 1570$	$\text{Ba}_6\text{Ta}_4\text{SnO}_{18}$ ($n=6$)

ходу дефектних перовскітів ($\text{Sr}_{0.75}\text{La}_{0.25}\text{Ta}_{0.75}^{\bullet 0.25}\text{O}_3$, $\text{BaNb}_{0.8}^{\bullet 0.2}\text{O}_3$, $\text{BaTa}_{0.8}^{\bullet 0.2}\text{O}_3$, $\text{BaNb}_{2/3}\text{Sn}_{1/6}^{\bullet 1/6}\text{O}_3$, $\text{BaTa}_{2/3}\text{Sn}_{1/6}^{\bullet 1/6}\text{O}_3$) в ШПС (табл. 1, 4 та [7]) показав, що він розтягнутий у часі і по температурі та близький за своєю природою до переходів другого роду.

Аналіз температурних інтервалів існування проміжного дефектного перовскіту показав, що зі збільшенням числа шарів у сполуках типу $\text{A}_n\text{B}_{n-1}\text{O}_{3n}$ температура його повного розкладу в аналогічних рядах сполук зростає (табл. 4). Це пов'язано зі зменшенням кількості вакансій у структурі дефектного перовскіту і, відповідно, збільшенням стабільності даної фази.

ВИСНОВКИ. Таким чином, проведені дослідження дозволили встановити основні закономірності утворення та визначити умови формування чотирьох- та п'ятишарової ШПС

сполук типу $\text{Ba}_n\text{B}_{n-1}\text{O}_{3n}$ ($\text{B} = \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Sn}$, $n = 5, 6$) з аморфних систем СОГК. На відміну від тристадійного механізму синтезу титанатів $\text{A}''_{n-4}\text{La}_4\text{Ti}_{n-1}\text{O}_{3n}$ ($n = 4-6$) утворення $\text{Ba}_n\text{B}_{n-1}\text{O}_{3n}$ ($n = 5$ та 6) відбувається лише за двостадійним механізмом. Він включає стадії формування проміжної фази із структурою дефектного перовскіту та її подальшої трансформації у шарувату перовскітоподібну структуру шляхом впорядкування вакансій, атомів Ba , Nb , Ta , Sn та поділу тривимірного оксигенооктаедричного каркасу перовскіту на двовимірні перовскітоподібні блоки.

РЕЗЮМЕ. Определены условия и последовательности фазовых превращений при синтезе слоистых перовскитоподобных соединений семейства $\text{A}_n\text{B}_{n-1}\text{O}_{3n}$ ($\text{A} = \text{Ba}$, $\text{B} = \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Sn}$, $n = 5$ и 6) из систем совместных гидроксокарбонатов. Установлено, что

механизмы формирования их слоистой структуры двустадийны и включают стадии образования промежуточного дефектного перовскита и его структурной перестройки в слоистую перовскитоподобную структуру.

SUMMARY. The conditions and sequences of phase transformations at synthesis of layer perovskite-like compounds of $A_nB_{n-1}O_{3n}$ -type ($A = Ba, B = Nb, Ta, Sn$, $n = 5$ and 6) from the systems of co-precipitated hydroxycarbonates has been determined. It is established, that mechanisms of formation their layered structure are two-stage and include stages of formation intermediate defective perovskite and its structural reorganization in layer perovskite-like structure.

ЛІТЕРАТУРА

1. Fang L., Zhang H., Chen L. et al. // J. Materials Science: Materials in Electronics. -2005. -**16**, № 1. -P. 43—46.
2. Kamba S., Petzelt J., Buixaderas E. et al. // J. Appl. Phys. -2001. -**89**, № 7. -P. 3900—3906.
3. Fang L., Chen L., Zhang H. et al. // J. Materials Science: Materials in Electronics. -2005. -**16**, № 3. -P. 149—151.
4. Zhang H., Fang L., Dronskowski R. et al. // J. Sol. St. Chem. -2004. -**177**, № 11. -P. 4007—4012.
5. Titov Y.A., Slobodyanik N.S., Polybinskii V.V. // Theor. Exp. Chem. -2011. -**48**, № 3. -P. 189—193.
6. Тітов Ю.О., Слободяник М.С., Полубінський В.В., Рожков М.В. // Укр. хим. журн. -2011. -**77**, № 10. -С. 86—89.
7. Titov Y.A., Slobodyanik N.S., Polybinskii V.V., Chumak V.V. // Theor. Exp. Chem. -2011. -**47**, № 6. -P. 394—398.

Київський національний університет
ім. Тараса Шевченка

Надійшла 26.09.2012

УДК 546-3+54-386+66.095.34

А.П.Ранський, М.В.Євсєєва, Т.І.Панченко, О.А.Гордієнко

СИНТЕЗ І ВЛАСТИВОСТІ ГЕТЕРОМЕТАЛЕВИХ КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУК КУПРУМУ(II), НІКОЛУ(II) АБО КОБАЛЬТУ(II) І ЛУЖНО-ЗЕМЕЛЬНИХ ЕЛЕМЕНТІВ З N,N'-БІС(САЛІЦИЛІДЕН)СЕМИКАРБАЗИДОМ

Синтезовано нові гетерометалеві координаційні сполуки купруму(II), ніколу(II) або кобальту(II) і лужно-земельних елементів з N,N'-біс(саліциліден)семикарбазидом. На основі результатів елементного і рентгенофазового аналізів, ІЧ-спектроскопічного, магнетохімічного, термогравіметричного досліджень і даних молярної електропровідності диметилформамідних розчинів встановлено їх склад $E[ML']_2 \cdot xH_2O$ і $E[CoL'(H_2O)_2]_2 \cdot 4H_2O$ ($M^{2+} = Cu, Ni$; $E^{2+} = Ca, Sr, Ba$; $x = 3-5$; $H_3L' = N,N'$ -біс(саліциліден)семикарбазид). Виходячи із отриманих фізико-хімічних характеристик синтезованих сполук, наведено вірогідний механізм утворення кінцевих сполук загальної формули $E[ML']_2 \cdot xH_2O$. Досліджено електричні властивості синтезованих сполук. Показано, що сполуки $Ba[NiL']_2 \cdot 5H_2O$ і $Ba[CoL'(H_2O)_2]_2 \cdot 4H_2O$ можна використовувати як вихідні речовини для отримання подвійних оксидів структури перовскіту.

ВСТУП. Синтезу гетерометалевих координаційних сполук та вивченню їх електричних, магнітних, каталітичних та біологічних властивостей присвячена велика кількість робіт [1—3]. Зокрема, інтерес до гетерометалевих координаційних сполук зумовлений об'єднанням в їх молекулі двох металів різної природи, що важливо при отриманні перспективних матеріалів для електронної техніки. Так, відомо [4—6], що гетероядерні координаційні сполуки знайшли широке використання на практиці як вихідні речовини (прекурсори) для отримання оксидних керамік різного складу та структури, які володіють різноманітними фізичними властивостями і широко застосовуються в електроніці, ядерній енергетиці, як електроди в паливних елементах, каталізатори окисно-відновних процесів тощо.

Разом з тим синтез координаційних сполук такого типу є досить складним і часто багатостадійним, що пов'язане з різною природою металів, які входять до їх складу. Тому розробка нових методів синтезу гетерометалевих координаційних сполук з різною комбінацією металів, дослідження їх складу, будови та властивостей є актуальною в наш час.

У даній роботі наведені експериментальні дані по синтезу, дослідженню складу, будови та властивостей гетерометалевих координаційних сполук купруму(II), ніколу(II) або кобальту(II) і лужно-земельних елементів з N,N'-біс(саліцилі-

ден)семикарбазидом.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Вихідний семикарбазон саліцилового альдегіду (H_2L) отримували за методикою, яка описана в роботі [7]. Для синтезу сполук IX—XIV використовували $MCl_2 \cdot nH_2O$ ($M^{2+} = Cu, Ni$; $n = 2, 6$) і $E(OH)_2$ ($E^{2+} = Ca, Sr, Ba$); для XV—XVI — відповідно $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ і $E(OH)_2$ ($E^{2+} = Sr, Ba$), які відповідали класифікації ч.

Вміст металів в отриманих сполуках визначали після попереднього термічного розкладання комплексу: купрум — йодометрично [8]; нікол, барій і стронцій — гравіметрично [8, 9]; кобальт і кальцій — комплексонометричним титруванням [10, 11], а вміст нітрогену — мікрометодом за методикою Дюма [12].

ІЧ-спектри поглинання записували на спектрометрі Perkin-Elmer-577 в інтервалі 250—4000 cm^{-1} . Зразки готували розтиранням досліджуваних сполук у вазеліновій олії. Дериватограми записували на дериватографі системи Паулік-Паулік-Ердей МОМ ОД-102 в атмосфері повітря в інтервалах температур 20—500 °С зі швидкістю зміни температури 2.5 град/хв і 20—1000 °С зі швидкістю 5 град/хв. Молярну електропровідність $1 \cdot 10^{-3}$ М розчинів сполук у ДМФА визначали за допомогою реохордного моста Р-38 при 20 °С, магнітну сприйнятливості сполук — при кімнатній температурі за методом Гуї. Як стандарт для калібровки використовували $Co[Hg-$

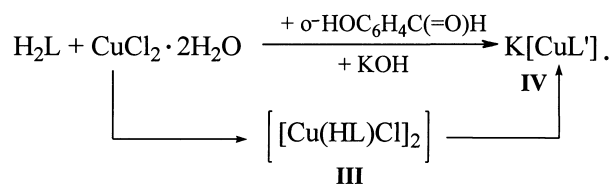
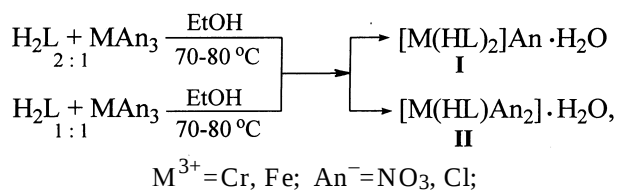
(CNS)₄]. Діамагнітні поправки враховували відповідно до даних роботи [13]. Ефективні магнітні моменти визначали за формулою:

$$\mu_{\text{еф}} = (8\chi_{\text{м}}T)^{1/2}.$$

Електричні властивості синтезованих сполук та продуктів піролізу вивчали у вигляді спресованих зразків за допомогою електрометра ІТН-7, вольтметра електронного цифрового ВК7-10. Температуру контролювали за допомогою термopарі мідь–константан і потенціометра ПП-63. Характеристики напівпровідникових матеріалів розраховували за формулами, наведеними в роботі [14]. Дифрактограми комплексів (IX–XVI) записували на дифрактометрі УРС-50І (невідфільтроване Со-випромінювання) з автоматичною реєстрацією кривої інтенсивностей дифракційних максимумів.

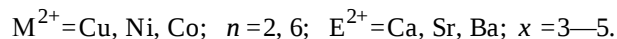
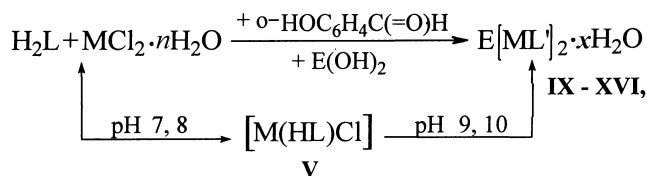
Синтез досліджуваних координаційних сполук проводили при змішуванні гарячих етанольних розчинів $\text{MCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}^{2+} = \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Co}; n = 2, 6$), семикарбазону саліцилового альдегіду і саліцилового альдегіду в мольному співвідношенні 1:1:1. Отриману суміш нагрівали до 60 °С та витримували 30–40 хв на водяній бані при інтенсивному перемішуванні, поступово додаючи до неї водно-етанольний (1:1) розчин гідроксиду лужно-земельного металу (Ca, Sr або Ba) до pH 9–10. При цьому колір реакційної суміші змінювався з зеленого на коричневий, а при використанні $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ — із зеленого на оранжевий. З гарячого розчину випадали дрібнокристалічні осаді, які після охолодження відфільтровували на фільтрі Шотта, ретельно промивали етанолом, етером і сушили до постійної маси при кімнатній температурі.

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Раніше досліджено взаємодію семикарбазону саліцилового альдегіду (H_2L) та можливого N,N'-біс(саліциліден)семикарбазиду ($\text{H}_3\text{L}'$) з солями купруму(II) [15, 16], ніколу(II), купруму(II) і оксованадію(IV) [17], феруму(III) і хрому(III) [18], рідкісноземельних елементів (Y, La, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Ho, Er, Yb) [19] у спиртових розчинах за схемами:

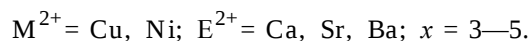
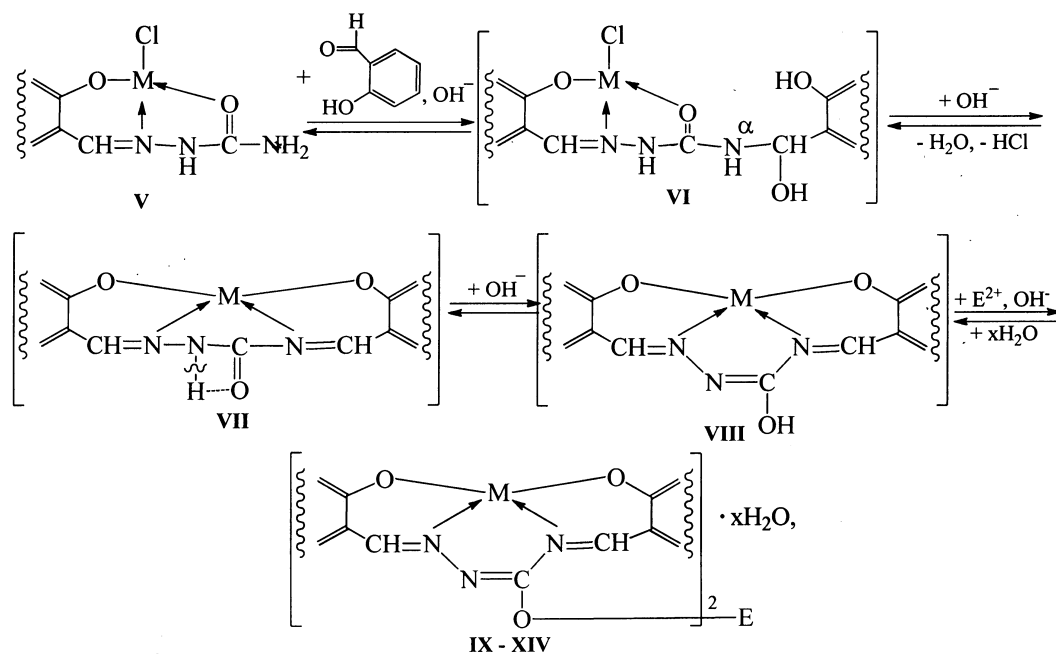


Аналіз літературних даних свідчить про те, що сполуки III виступають інтермедіатами при утворенні кінцевих комплексів IV. При цьому всі теоретичні узагальнення наведених досліджень свідчать про наступне: органічна сполука H_2L виступає як двохосновна кислота і після протонування є тридентатним O,O,N-лігандом [18–20]; органічна сполука $\text{H}_3\text{L}'$, за даними робіт [15, 21–23], може утворюватись при конденсації семикарбазону саліцилового альдегіду з саліциловим альдегідом у лужному середовищі та виступати як триосновна кислота, а після протонування — як O,O',N,N'-тетрадентатний ліганд; синтез нового ліганда $\text{H}_3\text{L}'$ проходить лише на матрицях купруму(II), ніколу(II), та оксованадію(IV) в лужному середовищі; вихід сполук III залежить від природи центрального атома і збільшується за можливості утворення стехіометрично та термодинамічно вигідних площинноквдратних комплексних сполук.

У продовження даних досліджень нами синтезовані нові гетерометалеві координаційні сполуки купруму(II), ніколу(II) або кобальту(II) і лужно-земельних металів з N,N'-біс(саліциліден)семикарбазидом за схемою:



При цьому лужне середовище створювали додаванням водно-спиртових розчинів E(OH)_2 . Отримані дані вказують на те, що реакція утворення кінцевих комплексних сполук IX–XIV проходить через стадію утворення інтермедіатів V–VIII (схема наведена нижче). На наш погляд, у проміжному комплексі V перерозподіл електронної густини приводить до лабілізації атома гідрогену по зв'язку N–H амідної групи та утворення кінцевих макроциклічних сполук у такій послідовності:



Важливим було розглянути механізм утворення третього хелатного циклу в сполуках VI за рахунок додаткової конденсації саліцилового альдегіду до комплексу V. Відомо [20, 23], що в результаті взаємодії амінів, які знаходяться у складі комплексних сполук, з альдегідами або кетонами утворюються основи Шиффа, і це підвищує стійкість комплексів за рахунок утворення хелатного циклу. В нашому випадку утворюється α -аміноспиртовий фрагмент саліцилового альдегіду (інтермедіат VI), який у присутності лугу легко відщеплює молекулу HCl та утворює інтермедіат VII. Ізомеризація останнього за рахунок лабільного атома гідрогену N-H зв'язку в присутності лужного розчину $E(\text{OH})_2$ приводить до утворення кінцевих хелатів IX-XIV. У загальному вигляді необхідно відмітити, що зсув рівноважних перетворень в ряду $V \rightleftharpoons VI \rightleftharpoons VII \rightleftharpoons VIII \rightleftharpoons IX$ викликаний присутністю лугу, який виконує роль як реагента, так і каталізатора досліджених кислотно-основних перетворень. Крім того, симетричні саліцилалімідні фрагменти сполук IX-XIV мають площинну будову ($-C_{sp^2}H = N_{sp^2}-$) за рахунок sp^2 -гібридизації атомів карбону та нітрогену, тому в подібні реакції, як відмічалось раніше, краще вступають йони металів, для яких більш характерним є утворення

площинноквадратних комплексних сполук. Дані елементного аналізу та практичний вихід синтезованих сполук загальної формули $E[ML']_2 \cdot xH_2O$ ($M^{2+} = \text{Cu, Ni, Co}; E^{2+} = \text{Ca, Sr, Ba}; x = 3-5$; $H_3L' = N,N'$ -біс(саліциліден)семикарбазид) наведено в табл. 1. Встановлено, що синтезовані комплекси нерозчинні у воді, бензені, хлороформі, ацетонітрилі, етері, погано розчинні в аліфатичних спиртах і ацетоні, краще в ДМФА і ДМСО. При цьому в залежності від природи d -елемента комплекси мають різне забарвлення: IX-XI і XV, XVI — коричневе, а XII-XIV — оранжеве.

На основі даних елементного аналізу (табл. 1) продуктів синтезу гетерометалевих координаційних сполук купруму(II), ніколу(II) або кобальту(II) і лужно-земельних елементів з N,N' -біс(саліциліден)семикарбазидом встановлено, що незалежно від природи йона d -металу у виділених сполуках реалізується співвідношення $M : E : L' = 2:1:2$ ($M^{2+} = \text{Cu, Ni, Co}; E^{2+} = \text{Ca, Sr, Ba}; H_3L' = N,N'$ -біс(саліциліден)семикарбазид). Практичний вихід виділених сполук IX-XVI складає 60—72 %.

За результатами рентгенофазового аналізу комплекси IX-XVI є дрібнокристалічними, їх штрихрентгенограми характеризуються власним набором міжплощинних відстаней, що виклю-

Т а б л и ц я 1

Результати елементного аналізу сполук IX–XVI

Сполука	Вихід, %	Брутто-формула	Знайдено Розраховано, %				
			H	C	N	M ²⁺ (Cu, Ni, Co)	E ²⁺ (Ca, Sr, Ba)
IX	67	C ₃₀ H ₂₆ N ₆ O ₉ Cu ₂ Ca	3.45 3.32	45.96 46.04	10.63 10.74	16.42 16.37	5.18 5.12
X	72	C ₃₀ H ₂₀ N ₆ O ₆ Cu ₂ Sr	2.31 2.58	46.55 46.39	10.65 10.82	16.58 16.49	11.23 11.34
XI	70	C ₃₀ H ₂₀ N ₆ O ₆ Cu ₂ Ba	2.31 2.42	43.52 43.64	10.32 10.18	15.31 15.52	16.82 16.61
XII	65	C ₃₀ H ₂₈ N ₆ O ₁₀ Ni ₂ Ca	3.70 3.54	45.71 45.57	10.42 10.63	15.08 14.94	4.91 5.06
XIII	70	C ₃₀ H ₃₀ N ₆ O ₁₁ Ni ₂ Sr	3.36 3.50	42.24 42.06	10.04 9.81	13.65 13.79	10.40 10.28
XIV	72	C ₃₀ H ₃₀ N ₆ O ₁₁ Ni ₂ Ba	3.24 3.31	39.61 39.78	9.33 9.28	12.87 13.04	15.27 15.14
XV	60	C ₃₀ H ₃₂ N ₆ O ₁₂ Co ₂ Sr	4.21 4.29	40.84 41.19	9.86 9.61	13.96 13.50	10.39 10.07
XVI	64	C ₃₀ H ₃₆ N ₆ O ₁₄ Co ₂ Ba	3.63 3.75	37.45 37.54	8.64 8.76	12.18 12.30	14.19 14.29

Т а б л и ц я 2

Результати магнетохімічного дослідження та молярна електропровідність сполук IX–XVI

Сполука	$\mu_{\text{еф}}$, М.Б.*	μ_{1000}^{20} (ДМФА), Ом ⁻¹ ·см ² ·моль ⁻¹
IX	1.71	245
X	1.73	240
XI	1.79	256
XII	Діамагнітна	260
XIII	„	244
XIV	„	252
XV	5.84	261
XVI	5.92	249

* При 294 К, на один йон d-елемента.

час наявності домішок інших речовин. Дифрактограми сполук IX–XIV подібні між собою, що вказує на їх ізоструктурність.

Визначення молярної електропровідності диметилформамідних розчинів синтезованих сполук (табл. 2) свідчить про те, що всі комплекси є

трийонними електролітами [24].

Вимірювання молярної магнітної сприйнятливості сполук IX–XI показало (табл. 2), що величини їх $\mu_{\text{еф}}$ близькі до чисто спінового значення ($\mu_{\text{еф}} = 1.73$ М.Б.) для одного неспареного електрона, що вказує на відсутність обмінної взаємодії між йонами Cu²⁺ у комплексах. Нікольмісні сполуки XII–XIV є діамагнітними. Значення $\mu_{\text{еф}}$ для сполук XV, XVI відповідає ступеню окиснення кобальту 2+.

Термогравіметричне дослідження сполук IX–XVI показало (табл. 3), що їх термоліз протікає через ряд стадій. На дериватограмах сполук IX, XII–XVI в області температур 65–95 °C спостерігається перший ендоефект, який за величиною зменшення маси відповідає відщепленню кристалізаційних молекул води. Другий ендоефект на дериватограмах сполук XV, XVI спостерігається в інтервалі температур 140–165 °C. Цей факт свідчить про наяв-

ність молекул води у внутрішній сфері комплексів XV, XVI. Всі виділені сполуки є термічно стійкими аж до 300–320 °C. З подальшим підвищенням температури спостерігається термоокиснювальна деструкція ліганду, яка переходить у процес згорання органічного залишку і супроводжується рядом екзоефектів. Повне термічне розкладання сполук IX–XVI відбувається при 340–410 °C незалежно від природи s-металу, тоді як природа d-елемента впливає на стійкість виділених речовин. Так, температура повного розкладання кобальтвмісних сполук XV, XVI на 40–50 °C вища, ніж для аналогічних купрум- і нікольмісних комплексів.

Порівняльний аналіз ІЧ-спектрів семикарбазону саліцилового альдегіду і виділених комплексів показав, що в результаті комплексоутворення в спектрах сполук IX–XVI зникають смуги поглинання деформаційних коливань ОН-групи ароматичного циклу в області 1215–1270 см⁻¹ і смуги поглинання $\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$ — в області 3410 см⁻¹. Крім того, зміщуються в довгохвильову область смуги $\nu(\text{C}=\text{N})$ на 40–50 см⁻¹, $\nu(\text{C}-\text{O})$ — на 30–40 см⁻¹ і з'являються нові смуги в об-

Т а б л и ц я 3

Результати термогравіметричного дослідження сполук IX–XVI

Сполука	Пік на кривій ДТА	Характеристика піка	ΔT , °C	Δm		$T_{\text{розкл.}}$, °C
				Знайдено/розраховано, %	Відповідає відщепленню H_2O	
IX	1	Ендо	70–95	7.92 / 6.91	$3\text{H}_2\text{O}$	360
X	—	—	—	—	—	360
XI	—	—	—	—	—	370
XII	1	Ендо	70–90	8.85 / 9.11	$4\text{H}_2\text{O}$	340
XIII	1	"	75–85	10.30 / 10.51	$5\text{H}_2\text{O}$	360
XIV	1	"	65–90	9.55 / 9.94	$5\text{H}_2\text{O}$	360
XV	1	"	65–85	3.91 / 4.12	$2\text{H}_2\text{O}$	400
	2	"	140–160	7.85 / 8.24	$4\text{H}_2\text{O}$	400
XVI	1	"	70–80	7.90 / 7.51	$2\text{H}_2\text{O}$	410
	2	"	145–165	7.26 / 7.51	$4\text{H}_2\text{O}$	410

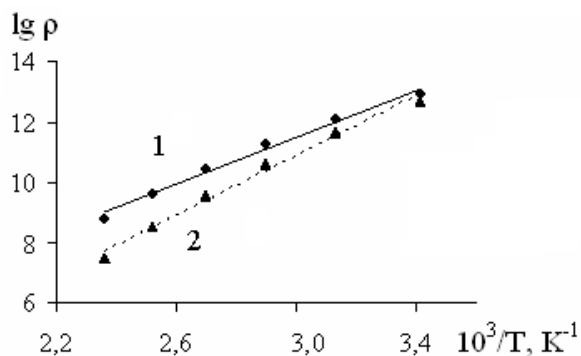
ласті $300\text{--}360$ і $410\text{--}440\text{ см}^{-1}$, які можна віднести до $\nu(\text{M--O})$ і $\nu(\text{M--N})$ коливань, де $\text{M}^{2+} = \text{Cu}$, Ni , Co . Що стосується молекул води, то частина з них може бути внутрішньосферними, а інша — кристалізаційними. В ІЧ-спектрах сполук IX, XII–XVI присутні смуги валентних коливань в області $\nu(\text{H--O--H})$ $3450\text{--}3520\text{ см}^{-1}$ і $\delta(\text{H--O--H})$ $1600\text{--}1630\text{ см}^{-1}$. Крім того, в ІЧ-спектрах сполук XV, XVI присутня додаткова смуга поглинання в області $760\text{--}780\text{ см}^{-1}$, яку згідно з [25] можна віднести до $\gamma(\text{H--O--H})$. Наявність цієї смуги в ІЧ-спектрах сполук XV, XVI свідчить про участь молекул води в координації з йоном металу. Для підтвердження цього факту проведено ІЧ-спектроскопічне дослідження зразків сполук XV, XVI, попередньо витриманих у сушильній шафі при 170°C впродовж однієї години, яке показало, що в зазначеній області смуги поглинання зникають. Це свідчить про відсутність як кристалізаційних, так і координованих молекул води у зразках сполук XV, XVI.

Таким чином, проведений комплекс фізико-хімічних досліджень сполук IX–XIV дозволяє запропонувати синтезованим сполукам структуру, що наведена формулою IX, а що стосується кобальтвмісних сполук, то вони, ймовірно, теж мають аналогічну будову, з тією лише відмінністю, що до внутрішньої сфери комплексів XV, XVI входять дві молекули води. Для точного

встановлення будови виділених сполук IX–XVI необхідні додаткові дослідження.

Для дослідження електричних властивостей синтезовані сполуки попередньо витримували при 105°C у сушильній шафі до припинення зміни маси зразка. Вивчення електричних властивостей гетерометалевих координаційних сполук купруму(II) або ніколу(II) і лужно-земельних елементів з N,N' -біс(саліциліден)семикарбазидом у вигляді спресованих зразків показало, що вони володіють сильно вираженими діелектричними властивостями. Так, питомий опір сполук IX–XIV при 20°C знаходиться в межах $4\cdot 10^{16}\text{--}2\cdot 10^{17}\text{ Ом}\cdot\text{см}$, тобто вище або на рівні величин питомого опору деяких діелектричних матеріалів, які використовуються на практиці. Природа лужно-земельного металу практично не впливає на величину питомого опору сполук IX–XIV. Дослідження електричних властивостей сполук XV, XVI у вигляді спресованих зразків показало, що при температурі 20°C їх питомий опір складає $8\cdot 10^{12}$ і $5\cdot 10^{12}\text{ Ом}\cdot\text{см}$ відповідно, а при підвищенні температури від 20 до 150°C для них спостерігається типова для напівпровідникових матеріалів прямолінійна залежність між величиною питомого опору (ρ) і температурою (T) (рисунк). Розраховані значення температурного коефіцієнту опору при 20°C для XV, XVI (-10.55 , $-13.30\text{ \% K}^{-1}$) та чутливості напівпровідникових матеріалів (9055 , 11463 K) дають можливість стверджувати, що на

встановлення будови виділених сполук IX–XVI необхідні додаткові дослідження.



Залежність питомого опору від температури для комплексів XV (1), XVI (2).

їх напівпровідникові характеристики впливає природа лужно-земельного металу, а самі вони є напівпровідниками середньої чутливості в інтервалі робочих температур 20—150 °С у порівнянні з іншими аналогічними матеріалами.

З метою встановлення фазового складу та електричних властивостей продуктів піролізу сполук XIV, XVI було проведено їх низькотемпературне випалювання (~450 °С, впродовж 1 год) з подальшим прокалюванням в печі при 850 °С в атмосфері кисню впродовж 3 год. При цьому спостерігали утворення полікристалічних порошків темно-зеленого (для XIV) і чорного (для XVI) кольорів, елементний аналіз яких показав, що до їх складу входить *s*- і *d*-метал у співвідношенні 1:2. На основі даних рентгенофазового аналізу встановлено, що продукт піролізу XIV містить BaNiO₃, який має гексагональну ґратку типу перовскіту з параметрами: *a* = 5.576, *c* = 4.837 Å. Крім основної фази, в порошок виявлено домішки NiO. Піроліз комплексу XVI за таких самих умов приводить до утворення BaCoO₃ гексагональної перовскітоподібної модифікації із параметрами: *a* = 5.656, *c* = 4.759 Å. Крім основної фази, в продукті піролізу XVI виявлена незначна кількість Co₃O₄. Результати рентгенофазового аналізу практично співпадають з параметрами відповідних подвійних оксидів структури перовскіту, які отримані традиційним твердофазним методом [26, 27].

Вивчення електропровідних властивостей спресованих порошків BaNiO₃ і BaCoO₃, отриманих при піролізі XIV і XVI, показало, що BaNiO₃ має металічний характер електропровідності з питомим опором при кімнатній температурі $\rho = 8 \cdot 10^{-2}$ Ом·см, а BaCoO₃ є напівпровідником з питомим опором при кімнатній температурі $\rho = 3 \cdot 10^2$ Ом·см. Виявлені електричні властивості BaNiO₃ і BaCoO₃ також співпадають з аналогічними характеристиками цих подвійних оксидів, отриманих традиційними методами [28].

Таким чином, синтезовані сполуки XIV і XVI можна використовувати як вихідні речовини для отримання простим і неенергоємним методом подвійних оксидів BaNiO₃ і BaCoO₃ структури перовскіту.

РЕЗЮМЕ. Исследована реакция взаимодействия семикарбазона салицилового альдегида, сали-

цилового альдегида и солей некоторых 3*d*-переходных металлов. Показано, что координация способствует объединению лигандов и образованию макроциклических соединений состава E[ML']₂·*x*H₂O и E[CoL']·(H₂O)₂·4H₂O. Найдено, что N,N'-бис(салицилиден)-семикарбазид (H₃L') образуется реакцией "на матрицах" в присутствии ионов 3*d*-металлов (M²⁺ = Cu, Ni, Co) в водно-спиртовых растворах E(OH)₂ (E²⁺ = Ca, Sr, Ba). На основе полученных физико-химических данных синтезированных соединений предложен вероятный механизм образования конечных соединений общей формулы E[ML']₂·*x*H₂O. Из температурной зависимости удельного сопротивления синтезированных соединений установлено, что на их электрические свойства сильно влияет природа *d*-элемента. Изучены фазовый состав и электрические свойства продуктов пиролиза соединений Ba[NiL']₂·5H₂O и Ba[CoL']·(H₂O)₂·4H₂O.

SUMMARY. The reaction of interaction of salicyl aldehyde semikarbazone, salicylic aldehyde and salts of some 3*d*-transition metals has been researched and found that the coordination promotes association of ligands and the formation of macrocyclic compounds of E[ML']₂·*x*H₂O and E[CoL']·(H₂O)₂·4H₂O. It has been found that N,N'-bis(salicyliden)semikarbazide (H₃L') formed by reaction "on matrix" in the presence of 3*d*-metal ions (M²⁺ = Cu, Ni, Co) in aqueous-alcohol solutions E(OH)₂ (E²⁺ = Ca, Sr, Ba). Based on the obtained physicochemical data of synthesized compounds it has been shown the probable mechanism of the final compounds formation of general formula E[ML']₂·*x*H₂O. Based on the temperature dependence of resistivity of the synthesized compounds it has been shown that the nature of *d*-element strongly influences on their electrical properties. The phase composition and electrical properties of pyrolysis products of compounds Ba[NiL']₂·5H₂O and Ba[CoL']·(H₂O)₂·4H₂O has been researched.

ЛІТЕРАТУРА

1. Самусь Н.М., Гандзий М.В., Цапков В.И. // Журн. общ. химии. -1992. -**62**, № 3. -С. 510—515.
2. Гандзий М.В. Дис. ... канд. хим. наук. - Кишинев, 1990.
3. Хорошун И.В., Самусь Н.М., Гандзий М.В. и др. // Координац. химия. -1993. -**19**, № 7. -С. 548—552.
4. Цапков В.И., Гандзий М.В., Самусь Н.М. // Там же. -1991. -**17**, № 9. -С. 1249—1253.
5. Spacu P., Patron L., Plostinary S. et al. // Rev. Roum. Chim. -1989. -**34**, № 5. -P. 1275—1278.
6. Thurston J.H., Trahan D., Ould-Ely T. et al. // Inorg. Chem. -2004. -**43**, № 10. -P. 3299—3505.
7. Sulekh Chandra, Kusum Sharma, Adarsh Kumar // Anal. Bioanal. Electrochem. -2010. -**2**, № 3. -P. 125—138.
8. Шарло Г. Методы аналитической химии. -М.: Химия, 1965.

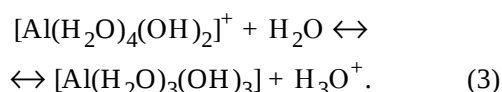
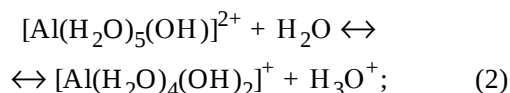
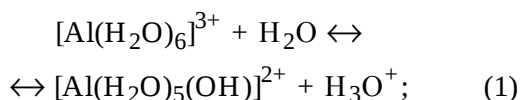
9. Полуэктов Н.С., Мищенко В.Т., Кононенко Л.И., Бельтюкова С.В. Аналитическая химия стронция. -М.: Наука, 1978. -С. 80.
10. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. -М.: Химия, 1970. -С. 243.
11. Фрумина Н.С., Кручкова Е.С., Муштакова С.П. Аналитическая химия кальция. -М.: Наука, 1974. -С. 37.
12. Климова В.А. Основные микрометоды анализа органических соединений. Изд. 2-е доп. -М.: Химия, 1975. -С. 91.
13. Калинин В.Т., Ракитин Ю.В. Введение в магнитохимию. -М.: Наука, 1980. -С. 302.
14. Шалимова К.В. Практикум по полупроводниковым приборам. -М.: Высш. шк., 1968. -С. 364.
15. Зеленцов В.В., Строев А.К., Реда Гад Эбу Эл-Магд и др. // Журн. неорган. химии. -1981. -**26**, № 5. -С. 1416—1418.
16. Самусь И.Д., Таран Г.Г., Мазус М.Д. и др. // Координац. химия. -1990. -**16**, № 8. -С. 1067—1071.
17. Самусь Н.М., Реда Гад Эбу Эл-Магд, Бодю В.Г. // Журн. неорган. химии. -1980. -**25**, № 7. -С. 1862—1867.
18. Самусь Н.М., Чебану В.Г. // Там же. -1969. -**14**, № 8. -С. 2089—2093.
19. Самусь Н.М., Гандзий М.В., Сеница И.В. // Координац. химия. -1992. -**18**, № 1. -С. 107—111.
20. Кукушкин Ю.Н. Реакционная способность координационных соединений. -Л.: Химия, 1987.
21. Самусь Н.М., Реда Гад Эбу Эл-Магд, Чебану В.Г. // Координац. химия. -1980. -**6**, № 4. -С. 584—589.
22. Китаев Ю.П., Бузыкин Б.И. Гидразоны. -М.: Наука, 1974.
23. Гэрбэлзу Н.В. Реакции на матрицах. -Кишинев: “Штиинца”, 1980.
24. Herrick R.S., Ziegler C.I., Sripathongnak S. et al. // J. Organomet. Chem. -2009. -**694**, № 24. -P. 3925—3934.
25. Кукушкин Ю.Н. Химия координационных соединений. -М.: Высш. шк., 1985. -С. 137.
26. Takeda Y., Kanamura F., Shimada M., Koizumi M. // Acta Cryst. -1976. -**32**. -P. 2464.
27. Botta P.M., Pardo V., Baldomir D. et al. // Physical review. -2006. -**74**, № 21. -P. 214415—214421.
28. Лазарев В.Б., Красов В.Г., Шаплыгин И.С. Электропроводность окисных систем и пленочных структур. -М.: Наука, 1978.

А.К.Запольський

ГІДРОЛІТИЧНА ПОЛІМЕРИЗАЦІЯ СУЛЬФАТУ АЛЮМІНІЮ
В РОЗБАВЛЕНИХ ВОДНИХ РОЗЧИНАХ

Запропоновано новий механізм гідролітичної полімеризації сульфату алюмінію в процесі коагуляційного очищення води (концентрація сульфату алюмінію 10—100 мг/дм³ Al₂O₃). Гідратований йон молекули сульфату алюмінію знаходиться у вигляді димера із зарядом 6+. Дисоціація молекули на йони відбувається в процесі хімічної реакції гідролітичної полімеризації. Представлена схема гідролітичної полімеризації сульфату алюмінію за достатнього лужного резерву * очищуємої води.

ВСТУП. У процесі коагуляційного очищення природних і промислових стічних вод в якості коагулянту застосовують сульфат алюмінію концентрацією 20—100 мг/дм³ Al₂O₃ [1–3]. Сульфат алюмінію вживають для пришвидшення процесів відокремлення колоїдно-дисперсних забрудників шляхом осадження, фільтрування чи флоатації. Майже усі дослідники відмічають, що сульфат алюмінію, утворений багатоядерним катіоном слабкої основи і аніоном сильної кислоти, ступінчато гідролізується за наступною схемою:



У представленій схемі йон алюмінію за відсутності комплексоутворювачів і рН < 3 подається у вигляді трьохзарядного комплексу [Al(H₂O)₆]³⁺ октаедричної структури [4, 5]. В останній кожна із шести молекул води першої координаційної сфери з'єднана водневими зв'язками з двома молекулами води другої сфери [6]. Повна енергія гідратації йона алюмінію 18 молекулами води становить біля 4870 кДж/моль. Обмін молекул води, координованих йонами алюмінію, відбувається за дисоціативним механізмом. Тривалість життя молекул води в гідратній сфері йо-

на алюмінію за 25 °С становить 4.5 с.

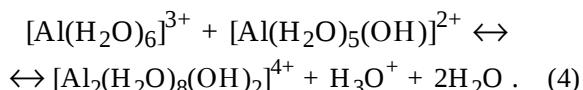
Ентальпія і ентропія активації процесу обміну води в гідратній сфері дорівнюють 127.8 і 167.8 кДж/(моль·К) відповідно [7]. У роботах [8, 9] наведено огляд з гідролізу йонів алюмінію і заліза. Методом ЯМР на протонах ¹⁷O і ²⁷Al визначені числа гідратації йона Al³⁺ у водних розчинах і встановлено механізм гідролізу з утворенням мономерів і димерів. У розбавлених розчинах з концентрацією йонів алюмінію не більше 10⁻³ г-йон/дм³ за рН > 3 утворюються мономерні гідроксокомплекси [10] за схемою (1). Для першого ступеня гідролізу знайдено значення константи гідролізу рK_{1.1} 5.0. Для реакцій (2) і (3) спектрометричним методом з використанням конкуруючого ліганду визначені відповідно рK_{1.2} = 5.5 і рK_{1.3} = 6.0 [8].

На основі констант гідролізу побудована діаграма розподілу мономерних гідроксокомплексів алюмінію залежно від рН розчину [8]. В інтервалі значень рН 3.8—4.9 гідроліз йонів алюмінію Al³⁺ відбувається за першим ступенем згідно із схемою (1) і утворенням гідроксокомплексних йонів [Al(H₂O)₅(OH)]²⁺. За рН 5.0—5.6 утворюються переважно йони [Al(H₂O)₄(OH)₂]⁺ згідно із другим ступенем гідролізу за схемою (2). Осадження гідроксиду алюмінію здійснюється в інтервалі значень рН 5—11.

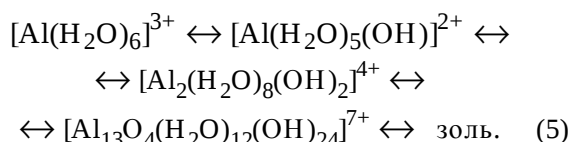
У більш концентрованих розчинах за C_{Al}³⁺ > 10⁻³ г-йон/дм³ залежно від співвідношення концентрацій OH⁻ і Al³⁺ (α₀) існують мономерні і полімерні йони. Швидкість перетворення гідроксодосполук, утворених за схемами (1) і (2), у рів-

* Під лужністю води (ммоль-екв/л) розуміють вміст у воді гідроксидних йонів і аніонів слабких кислот — вугільної та органічних.

новажні полійони чи кристалічні осади залежить від низки умов: концентрації реагуючих речовин, температури, аніонного складу і рН середовища [11]. Збільшення концентрації алюмінію відповідно α_0 сприяє перебігу реакції гідролітичної полімеризації. Димеризація в розчинах [12] може бути подана наступною схемою:



Константа димеризації $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$ в 0.0007—0.059 М розчинах алюмінію, яка визначена потенціометричним методом, дорівнює 60 [13]. Константа утворення димерів збільшується зі зменшенням йонної сили розчину μ , і за $\mu=0$ $\text{p}K_{2,2}=6.95$ [14]. Рентгеноструктурним аналізом встановлено, що структура димерів $[\text{Al}_2(\text{H}_2\text{O})_8(\text{OH})_2]^{4+}$ складається із двох октаедрів, що з'єднані ребром [15]. У центрі кожного октаедра знаходиться атом алюмінію в оточенні шести атомів кисню. Як показано в роботі [16], у результаті гідролітичної поліконденсації утворюються поліядерні гідроксокомплекс, які визначають основні властивості кінцевих продуктів гідролізу. На перебіг гідролізу значний вплив має концентрація солей алюмінію. В розбавлених розчинах за $C_{\text{Al}^{3+}} \leq 0.2$ г-йон/дм³ зі збільшенням α_0 утворюється золь за наступною схемою:



Частинки золю утворюються в розчинах за $\alpha_0 \geq 2.3$. У концентрованих розчинах за $\alpha_0 > 1.6$ г-йон/дм³ золь утворюється з більш низькомолекулярних гідроксокомплексів, які вміщують 3—13 йонів алюмінію. З поліядерного гідроксокомплексу $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_{12}(\text{OH})_{24}]^{7+}$ у процесі поліконденсації утворюється байерит — AlOOH [16].

ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА. Представлена вище схема постадійного гідролізу (1)—(3) викликає великі сумніви, оскільки в ній не відображені процеси гідролітичної полімеризації з утворенням багатоядерних аквагідроксокомплексів алюмінію. В усіх розглянутих роботах автори виходять з існування у водних розчинах гідратованого мономерного йона $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. Першою стадією (сту-

пенем) вважають утворення мономерних аквагідроксокомплексів $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$ за схемою (1), які в подальшому трансформуються в чотирьохзарядні димери $[\text{Al}_2(\text{H}_2\text{O})_8(\text{OH})_2]^{4+}$ за схемою (4). Останні в подальшому перетворюються в гідраргіліт $\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ або байерит AlOOH . Правда, в роботі [16] уточнюється, що мономерні перетворюються в димери та 13-ядерні аквагідроксокомплекс з зарядом 7+, які в подальшому трансформуються в золь гідроксиду алюмінію.

При цьому слід зауважити, що в роботах [17—21] відмічається утворення кристалогідратів $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, де незмінно на два атоми алюмінію в молекулі припадає три сульфатні групи $[\text{SO}_4]^{2-}$. Це свідчить про димерну структуру молекули сульфату алюмінію, де $[\text{Al}_2(n\text{H}_2\text{O})]^{6+}$. Варто також зауважити, що це є характерним не тільки для сульфатних солей алюмінію, але і його галогенідів $\text{Al}_2\Gamma_6$ (Γ — Cl, Br та I), просторова структура молекул яких відповідає двом октаедрам зі спільним ребром [17—19]. У цьому димері на кожний атом алюмінію припадає одна сульфатна група $[\text{SO}_4]^{2-}$, а третя є спільною для двох атомів алюмінію.

Отже, просторовою структурою молекул кристалогідрату сульфату алюмінію є здвоєний октаедр зі спільним ребром (рис. 1), тобто димер із зарядом 6+, який координується з трьома групами $[\text{SO}_4]^{2-}$ або шістьма галогенід-йонами Γ^- у випадку галогенідів алюмінію. Тому сульфат алюмінію слід розглядати як комплексну димерну структуру складу $[\text{Al}_2(\text{H}_2\text{O})_n(\text{SO}_4)_3]$.

У науковій хімічній літературі дискутується

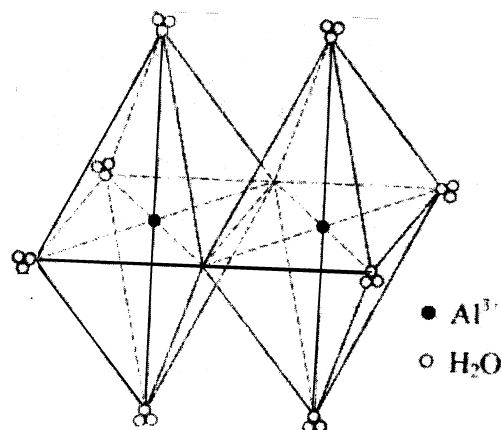
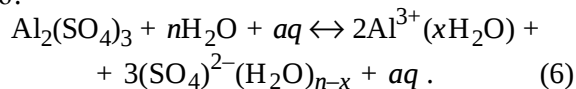


Рис. 1. Модель структури димерних аквайонів $[\text{Al}_2(\text{H}_2\text{O})_{24}]^{6+}$.

питання: скільки молекул гідратної води (n) входить до складу молекули аквакомплексу сульфату алюмінію. Відповідь на це питання можна отримати, якщо розглянути структурну будову рідкої води та її розчинів, з яких кристалізується кристалогідрат сульфату алюмінію. В ґрунтовному літературному огляді стосовно дослідження природи води [22] відмічається, що вода складається із трьох видів молекул: моно-, ді- і тригідратів, тобто існують окремі молекули та асоціати із двох і трьох молекул води *.

Співвідношення цих асоціатів залежить від температури та хімічного складу водного розчину. З підвищенням температури (ближче до температури кипіння $100\text{ }^{\circ}\text{C}$) суттєво зростає доля окремих молекул води та її двійників. За низьких температур (менше $40\text{ }^{\circ}\text{C}$) збільшується доля трійників. Отже, кожна вершина здвоєних октаєдрів йона алюмінію (рис. 1) може зазвичай координуватися трьома, двома і однією молекулами води. Тому в кристалогідраті сульфату алюмінію, викристалізованому за понижених температур із водних розчинів, може бути $n=8\cdot3=24$ або $n=8\cdot2=16$ молекул води, а при високих температурах (більше $90\text{ }^{\circ}\text{C}$) — переважно $n=8\cdot2=16$ та $n=8\cdot1=8$ молекул води. Проте чіткого розподілу кристалогідратів в інтервалі температур $0\text{--}98\text{ }^{\circ}\text{C}$ не існує, оскільки всі названі кристалогідрати існують одночасно (більшою або меншою мірою залежно від температури). Кристалогідрат з $n=8$ при $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ експериментально не установлений. Тому n може змінюватися в межах $24\text{--}8$.

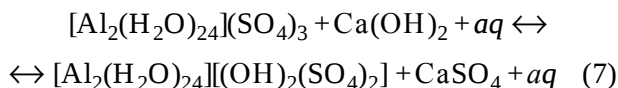
Згідно з теорією електролітичної дисоціації Арреніуса (1883–1887) у розчині електроліти дисоціюють, наприклад, сульфат алюмінію за схемою:



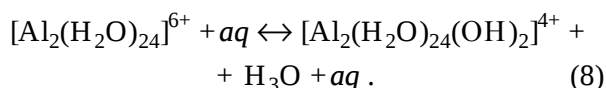
Проте, на наш погляд, такого самочинного розпаду на йони у водному розчині не відбувається. Розчинення речовини сульфату алюмінію здійснюється до молекулярного стану. Дисоціація відбувається під час хімічної взаємодії, наприклад, реакції гідролізу.

Так, у процесі очищення води при приготу-

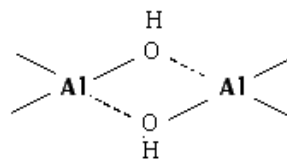
ванні робочих розчинів сульфатів алюмінію ($2\text{--}2.5\text{ }\%$ Al_2O_3) за $\text{pH } 3.8\text{--}4.9$ і достатнього лужного резерву здійснюється гідроліз згідно з першим ступенем з утворенням дигідрокосульфату алюмінію за схемою:



або в йонній формі:



Зі схем (7) і (8) видно, що на першому ступені гідролізу утворюється димерна форма основного сульфату алюмінію, як це подається в хімічній літературі [1, 2] за схемою (1). І це є більш логічним: димер сульфату алюмінію трансформується в димер основного сульфату. Рентгеноструктурним аналізом встановлено, що структура димерів аквагідрокосульфату алюмінію складається із двох октаєдрів, сполучених по ребру [15] завдяки гідроксид-йонам, і подібна до кристалогідрату йона сульфату алюмінію (рис. 1). Зв'язок між двома атомами алюмінію здійснюється діоловою групою (двома ол-групами):



У центрі кожного октаєдру знаходиться атом алюмінію в оточенні шести атомів оксигену. Кожна із восьми молекул води першої координаційної сфери зв'язана з двома молекулами води другої сфери [4, 5]. Обмін молекул води, координованих йонами алюмінію, відбувається за дисоціативним механізмом. Як показали розрахунки, величина димерів становить $\sim 7.1\text{ нм}$.

На перебіг гідролізу суттєво впливає концентрація сульфату алюмінію, співвідношення α_0 , яке визначається величиною pH розчину, а також наявністю сторонніх йонів у розчині, що спричиняють зміну йонної сили та активність катіону. На утворення поліядерних аквагідрокосолесульфатів значно впливає наявність сторон-

* Нині асоціати молекул води називають кластерами (Гончарук В.В. Наука о воде. -Київ: Наук. думка, 2010), до складу яких може входити $5\text{--}12$ і навіть значно більше молекул H_2O ; у даній роботі це питання не розглядається.

ніх аніонів. Величина впливу аніонів визначається міцністю їх зв'язків з алюмінієм [23].

За збільшення в розчині співвідношення α_0 , тобто за підвищення значень рН, подальша полімеризація димерів $[\text{Al}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_2]^{4+}$ приводить до утворення тетрамерів $[\text{Al}_6(\text{H}_2\text{O})_{36}(\text{OH})_{12}]^{6+}$ ще на стадії приготування робочих розчинів коагуляційного очищення води [24]. Розрахункова величина тетрамерів становить ~ 11.1 нм.

У результаті гідролітичної поліконденсації димерів і тетрамерів утворюються структури ближнього порядку гексагональних шестиядерних алюмінієвих аквагідроксокомплексів $[\text{Al}_6(\text{H}_2\text{O})_{36}(\text{OH})_{12}]^{6+}$, структура яких подібна мінералу гідраргіліту (рис. 2). До складу цього комплексу входять три димерних комплекси, які поєднуються в гексагональне кільце і координуються трьома сульфатними групами $[\text{SO}_4]^{2-}$. Величина цих 6-ядерних комплексів становить ~ 13.7 нм.

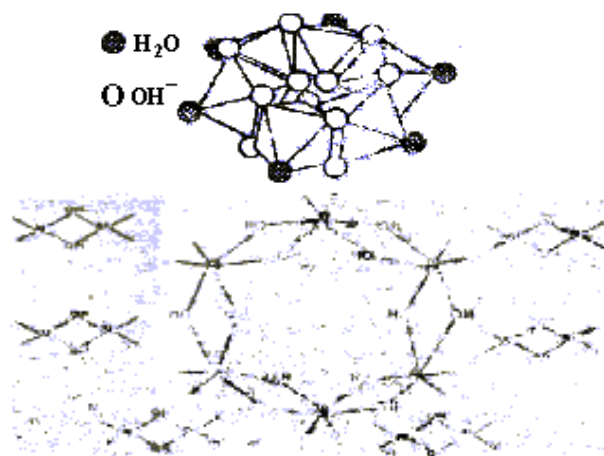


Рис. 2. Фрагмент структури гідраргілітового шестиядерного алюмінієвого аквагідроксокомплексу $[\text{Al}_6(\text{H}_2\text{O})_{36}(\text{OH})_{12}]^{6+}$.

У гідраргіліті кожний атом алюмінію оточений шістьма групами OH^- , які внаслідок d^2sp^3 -гібридизації орбіталей алюмінію утворюють його внутрішню сферу і розташовуються на вершинах октаедра. Таким чином, кожна молекула води, що знаходиться на вершині октаедра і входить до складу внутрішньої гідратаційної сфери молекули сульфату алюмінію, вступила в гідролітичну взаємодію, результатом якої є утворення 6-ядерних гексагональних алюмінієвих аквагідроксокомплексів

— проміжних елементів структури ближнього порядку гідраргіліту.

Гідраргіліт має шарувату структуру. Кожний шар побудований із алюмінієвих димерів — здвоєних октаедрів, сполучених між собою ребрами таким чином, що утворюються шестичленні гексагональні кільця (шестиядерні алюмінієві аквагідроксокомплекси алюмінію (рис. 2)). Згідно з Берналом і Мего, в гідраргіліті групи OH^- нижньої частини одного шару накладаються на такі ж групи верхньої частини нижче розташованого шару, з'єднуючись водневим зв'язком [27].

За певних значень концентрації сульфату алюмінію і α_0 при $\text{pH} > 5$ відбувається гідролітична полімеризація шестиядерних гексагональних аквагідроксокомплексів алюмінію по ребрах октаедрів. При цьому спочатку утворюється здвоєний шар $[\text{Al}_2(\text{H}_2\text{O})_{72}(\text{OH})_{30}]^{6+}$, а потім — трьохшаровий аквагідроксокомплекс $[\text{Al}_{18}(\text{H}_2\text{O})_{72}(\text{OH})_{42}]^{6+}$. Останній поєднує в своїй структурі три шестиядерні гексагональні шари, до складу яких входять дев'ять димерів аквагідроксо-сульфату алюмінію. В цьому 18-ядерному агрегаті середній гексагональний шар (гідраргілітовий шар) пов'язаний з верхнім і нижнім шаром по ребрах октаедрів водневими зв'язками (рис. 2). Розрахунки показали, що цей поліядерний комплекс разом з гідратною сферою та трьома групами $[\text{SO}_4]^{2-}$, які компенсують позитивний заряд $6+$, має розмір ~ 56 нм і являє собою міцелу. В реальності така послідовність взаємодії як димер–тетрамер–шестиядерний комплекс–міцела не є обов'язковою. Утворення названих структур може відбуватися миттєво й одночасно. Але продуктом гідролітичної полімеризації будуть обов'язково фрагменти гідраргілітової структури — міцелярні 18-ядерні агрегати. Отже, безпосередньо “будівельною цеглиною” в побудові міцел є димери, тетрамери та шестиядерні аквагідроксокомплекси.

Подальша гідролітична полімеризація міцел відбувається шляхом гідролізу верхнього і нижнього гексагональних шестиядерних шарів з себе подібними комплексами або добудови до них димерів і тетрамерів. У результаті такої взаємодії міцелярні агрегати можуть набувати різного заряду ($6 — 24+$, але обов'язково парне число), про що відмічалось в роботі [25].

Міцели мають форму нерівномірного циліндра (відношення $d/h \sim 2$) і тому вони коагу-

Із даних таблиці випливає, що для сульфату алюмінію, який не гідролізувався, $\mu_0 = 3$. У випадку, коли перебіг гідролізу пройшов до кінця і сульфат алюмінію трансформувався в гідраргіліт, $\mu_0 = 0$. Якщо гідроліз розглянути за схемою (1) — (3), то μ_0 змінюється стрибкоподібно: $3 \rightarrow 2 \rightarrow 1 \rightarrow 0$; для гідролізу за схемою (5) — $3 \rightarrow 2 \rightarrow 30 \rightarrow 0.53 \rightarrow 0$; за схемою (9), запропонованою автором, — $3 \rightarrow 2 \rightarrow 1.5 \rightarrow 1 \rightarrow 0.5 \rightarrow 0.3(3) \rightarrow 0$.

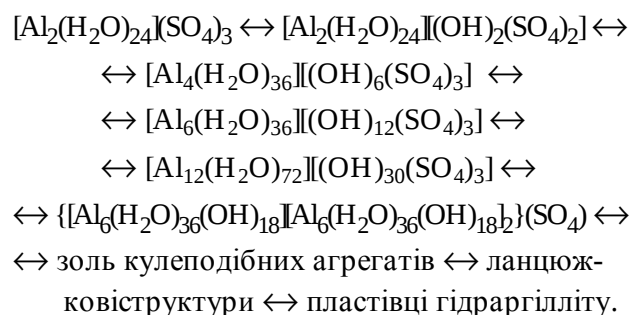
Отже, ми вважаємо, що димерна молекула гідроксокомплексу сульфату алюмінію гідролізується безперервно і основним “будівельним матеріалом” є димери дигідроксосульфату алюмінію та проміжні більш складні багатоядерні (4-, 6-, 12 і 18-ядерні) аквагідроксокомплекси. Автори [16] схеми (5) вважають, що “будівельним матеріалом” гідролітичної полімеризації є мономери, димери та 13-ядерні аквагідроксокомплекси. Участь мономерів у процесі гідролізу викликає великі сумніви, оскільки тоді спочатку димерна сполука сульфату алюмінію повинна розкладатися на мономери, що потребує витрати енергії. Одночасно постає питання: для чого їй потрібно дисоціювати, щоб потім знову з’єднатися в димер? Не зрозуміло також, як утворюються в процесі гідролізу 13-ядерні комплекси із димерів. Адже для цього потрібно, щоб одночасно зіткнулися всі шість димерів і один мономер. Вірогідність такого зіткнення вкрай мізерна, це по-перше. А, по-друге, коли гідроліз пройшов до димерів, то мономери в розчині за таких умов існувати не можуть. Таким чином, гідроліз за схемою (5) є сумнівним.

Слід при цьому звернути увагу на те, як змінюється заряд аквагідроксокомплексів алюмінію (табл. 1). Для схеми (5) він змінюється в наступній послідовності: $3+ \rightarrow 2+ \rightarrow 4+ \rightarrow 7+ \rightarrow 0$, тоді як для схеми (9), запропонованої автором: $6+ \rightarrow 4+ \rightarrow 6+ \rightarrow 6+ \rightarrow 6+ \rightarrow 6+ \rightarrow 0$. Якщо в схемі (5) немає чіткої послідовності в зміні величини заряду, то в схемі (9) заряд практично є незмінним і дорівнює $6+$, окрім заряду димеру, що дорівнює $4+$ і випадає з цього ряду. Але, якщо змінити написання хімічної формули димеру $[\text{Al}_2(\text{H}_2\text{O})_{24}(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_2]$ на $[\text{Al}_2(\text{H}_2\text{O})_{24}]^{6+}[(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_2]$, то тоді заряд катіону $[\text{Al}_2(\text{H}_2\text{O})_{24}]^{6+}$ теж буде $6+$. Отже, таке написання хімічної формули димеру є більш доцільним.

ВИСНОВКИ. Молекула сульфату алюмінію знаходиться у водному розчині в недисоційо-

ваному стані у вигляді димерної структури $[\text{Al}_2(\text{H}_2\text{O})_{24}](\text{SO}_4)_3$ і заряд йона алюмінію становить $6+$. Молекула гідратованого сульфату алюмінію дисоціює за гідролітичної полімеризації. Під час очищення води в процесі гідролітичної полімеризації сульфату алюмінію утворюються димерні, тетрамерні, 6- і 12-ядерні аквагідроксокомплекси та міцелярні 18-ядерні агрегати алюмінію. Кінцевим продуктом є гідраргіліт. Димери, тетрамери, 6-ядерні аквагідроксокомплекси та міцелярні структури взаємодіють спонтанно в усьому об’ємі очищуваної води за механізмом розгалуженого ланцюга з утворенням кулеподібних і ланцюжкових агрегатів.

Всю послідовність гідролітичної полімеризації сульфату алюмінію в розбавленому водному розчині (очищуємій воді) можна представити наступною схемою:



Заряд аквагідроксокомплексів (димерів, тетрамерів і міцелярних багатоядерних структур) є $6+$.

РЕЗЮМЕ. Предложен новый механизм гидролитической полимеризации сульфата алюминия в процессе коагуляционной очистки воды (концентрация сульфата алюминия в водном растворе составляет $10\text{—}100 \text{ мг/дм}^3 \text{ Al}_2\text{O}_3$). Молекула гидратированного иона алюминия в водном растворе находится в виде димера с зарядом $6+$. Она диссоциирует в процессе гидролитической полимеризации. Представлена схема гидролитической полимеризации сульфата алюминия при достаточном щелочном резерве очищаемой воды.

SUMMARY. A new mechanism of hydrolytic polymerization of aluminum sulfate during coagulation water purification (the concentration of aluminum sulfate in aqueous solution is $10\text{—}100 \text{ mg/dm}^3 \text{ Al}_2\text{O}_3$) is proposed. Hydrated aluminum ion molecule in aqueous solution is in the form of dimer with a charge of $6+$. If dissociates during hydrolytic polymerization. A scheme

of hydrolytic polymerization of aluminum sulfate with sufficient alkaline reserve of water to be purified is presented.

ЛІТЕРАТУРА

1. Кульский Л.А., Строкач П.П. Технология очистки природных вод. -Киев: Вища шк., 1981.
2. Бабенков В.Д. Очистка воды коагулянтами. -М.: Наука, 1977.
3. Запольский А.К., Баран А.А. Коагулянты и флокулянты в процессах очистки воды. -Л.: Химия, 1987.
4. Frantiello A., Lee R.E., Nishida V.M., Schuster R.E. // J. Chem. Phys. -1968. -**48**, № 8. -P. 3705.
5. Silveria A., Marques M.A., Marques N.M. // C.r. Acad. Sci. -1961. -**252**, № 25. -P. 825.
6. Veillard H. // J. Amer. Chem. Soc. -1977. -**99**, № 2. -P. 7194.
7. Fiat D., Cornik R.E. // Ibid. -1968. -**90**, № 3. -P. 608.
8. Назаренко В.А., Антонович В.П., Невская Е.М. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. -М.: Атомиздат, 1979.
9. Пилипенко А.Т., Фалендыш Н.Ф., Пархоменко Е.П. // Химия и технол. воды. -1982. -**4**, № 2. -С. 136—150.
10. Takahashi A. // J. Phys. Soc. Japan. -1968. -**24**. -P. 657.
11. Dezerlic N., Bilinski H., Wolf R.H. // J. Inorg. and Nucl. Chem. -1971. -**33**. -P. 791—798.
12. Akkit J.W., Greenwood N.N., Khandelwal B.L., Lester G.D. // J. Chem. Dalton Trans. -1972. -№ 5. -P. 604—610.
13. Grunwald E., Fong D.W. // J. Phys. Chem. -1969. -**73**, № 3. -P. 650—653.
14. Turner R.C. // Can. J. Chem. -1975. -**53**, № 19. -P. 2811—2817.
15. Johansson G. // Acta chem. scand. -1962. -**16**, № 2. -P. 403—420.
16. Криворучко О.П., Бурянов Р.А., Федотов М.А. // Кинетика и катализ, 1978. -**19**, № 4. -С. 1070—1072.
17. Реми Г. Курс неорганической химии. -М.: Изд-во иностр. лит., 1963. -Т. 1.
18. Некрасов Б.В. Основы общей химии. -М.: Химия, 1969. -Т. 2.
19. Полинг Л. Общая химия. -М.: Химия, 1974.
20. Запольский А.К. Сернокислотная переработка высококремнистого алюминиевого сырья. -Киев: Наук. думка, 1981.
21. Запольский А.К. Очистка воды коагулированием. -Каменец-Подольский: ЧП "Медоборы-2006", 2011.
22. Фрицман Э.Х. Природа воды. Тяжелая вода. -Л.: ОНТИ-Химтеорет, 1935.
23. Marion S.P., Thomas A.W. // J. Col. Sci. -1946. -**1**, № 13. -P. 221—226.
24. Запольский А.К., Панченко Л.И., Фалендыш Н.Ф., Бондарь Л.А. // Химия и технол. воды. -1985. -**5**, № 2. -С. 21—23.
25. Ross S.W. // Water Chem.-Symp. Amer. Chem. Soc. -Houston, 1970; Washington, 1971. -P. 250—279.
26. Duan J., Gregory J. // Advance in Colloid and Interface Science. -2003. -**101—102**. -P. 475—502.
27. Нараи-Сабо И. Неорганическая кристаллохимия. -Будапешт: Изд-во Академии наук Венгрии, 1969.

Житомирський національний агроекологічний
університет

Надійшла 26.09.2012

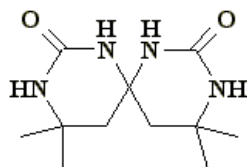
УДК 548.736: 546.47:54.057

Е.Е.Нетреба

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ И КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ КООРДИНАЦИОННОГО МЕТАЛЛОПОЛИМЕРА НИТРАТА КАДМИЯ С 4,4,10,10-ТЕТРАМЕТИЛ-1,3,7,9-ТЕТРААЗОСПИРО[5.5]УНДЕКАН-2,8-ДИОНОМ

Впервые синтезирован координационный металлополимер $\{[\text{Cd}(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_2)]\}_n$ (I) и проведен его рентгеноструктурный анализ. Кристаллы триклинные: пр.гр. $P1$, $a = 8.9967(4)$, $b = 9.6011(4)$, $c = 12.5131(7)$ Å, $\alpha = 76.307(4)$, $\beta = 73.465(5)$, $\gamma = 63.310(5)^\circ$, $V = 918.26(8)$ Å³, $d_{\text{выч}} = 1.79$ г/см³, $Z = 2$. Ион кадмия координирован атомами кислорода O(1) и O(1)ⁱ двух молекул спирокарбона (Sk), связанных между собой операцией симметрии [i: 1-x, -y, -z], атомом кислорода O(2)ⁱⁱ и третьей молекулы Sk, связанной с опорной операцией симметрии [ii: -x, -y -z], молекулой воды, бидентатным и монодентатным нитрат-анионами. Координационное число кадмия равно 7. Координационный полиэдр — искаженная пентагональная бипирамида.

ВВЕДЕНИЕ. Координационные соединения с лигандами класса циклических спиробисмочевин относятся к малоизученным веществам. Одним из таких лигандов является 4,4,10,10-тетраметил-1,3,7,9-тетраазоспиро[5.5]ундекан-2,8-дион или спирокарбон (Sk):



Данный лиганд как предшественник мочевины обладает рядом ценных биологических свойств: низкой токсичностью ($\text{LD}_{50} = 3000$ мг/кг) [1], мембранотропностью [2], способностью проходить и накапливаться в цитоплазме лейкозных клеток линий L1210 и СЕМ-Т4 мыши и человека [3]. Он способствует также повышению количества белка и снижению крахмалистости в зерне овса [4]. В работе [5] доказана эффективность применения спирокарбона как стимулятора каллюсообразования у форзиции европейской и корнеобразования — у чубушника венечного. В [6] показана эффективность применения спирокарбона как стимулятора роста и развития в овцеводстве.

Ранее нами был получен и описан координационный полимер $\{[\text{ZnCl}_2(\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_2)]\}_n$ [7]. Поэтому синтез и изучение координационных соединений данного лиганда как жесткого основания Льюиса может пояснить химизм взаимодействия его с ионами металлов одной подгруппы.

Цель настоящей работы — получение координационного соединения нитрата кадмия как мягкой кислоты Льюиса с молекулами спирокарбона и воды — $\{[\text{Cd}(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_2)]\}_n$ (I) и определение его структуры.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Для получения соединения I использовали $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.), Sk, полученный по методике [8], и ацетон (ос.ч.). Для этого нитрат кадмия растворяли в небольшом объеме ацетона, затем вносили небольшими порциями спирокарбон и 5–10 мин перемешивали на магнитной мешалке до полного растворения лиганда. Полученный раствор фильтровали, укупоривали и выдерживали несколько часов до формирования кристаллов. Выделившиеся кристаллы белого цвета отфильтровывали, промывали ацетоном и сушили на воздухе. Выход по лиганду ~56 %.

Элементный анализ проводили на элементарном анализаторе EA-3000 фирмы EuroVector (Италия). $\{[\text{Cd}(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_2)]\}_n$. Найдено, %: С 26.68; Н 4.21; N 16.89. Вычислено, % С 26.71; Н 4.48; N 16.99.

ИК-спектры исходных реагентов и синтезированного координационного металлополимера I получены в таблетках KBr на Фурье ИК-спектрофотометре Spectrum one (Perkin Elmer) в области 400—4000 см⁻¹.

Рентгеноструктурный анализ проводили следующим образом. Экспериментальный материал для монокристалла I получали на автоматическом четырехкружном дифрактометре Xcalibur 3. Структуру расшифровывали прямым ме-

© Е.Е.Нетреба, 2013

Т а б л и ц а 1

Основные кристаллографические данные и характеристики эксперимента для структуры соединений I

Параметры	Значения	Параметры	Значения
Эмпирическая формула	$C_{11}H_{22}N_6O_9Cd$	$F(000)$	500
M	494.75	Размер кристалла, мм	0.06×0.34×0.42
Температура съемки, К	293(2)	Область углов θ , град	3.12–32.28
Излучение (λ , Å)	MoK_{α} (0.71073)	$2\theta_{max}$, град	64.56
Сингония	Триклинная	Интервалы индексов отражений	$-13 \leq h \leq 13$; $-14 \leq k \leq 11$ $-18 \leq l \leq 18$
Пр.гр.	$P\bar{1}$	Число измеренных рефлексов	11743
Характеристики ячейки:		Число независимых рефлексов	5973 ($R_{int} = 0.0271$)
a, b, c , Å	8.9967(4); 9.6011(4); 12.5131(7)	Число рефлексов с $I > 2\sigma(I)$	5154
α, β, γ , град	76.307(4); 73.465(5); 63.310(5)	Число уточняемых переменных	249
V , Å ³	918.26(8)	R -фактор ($I > 2\sigma(I)$)	$R_1 = 0.0335$, $wR_2 = 0.0779$
Z	2	R -фактор по всем отражениям	$R_1 = 0.0421$, $wR_2 = 0.0842$
$\rho_{выч}$, г/см ³	1.789	GOOF по F^2	1.066
$\mu(MoK_{\alpha})$, мм ⁻¹	1.248	$\Delta\rho_{max}$ и $\Delta\rho_{min}$, еА ⁻³	1.215 и -0.734

тодом по комплексу программ SHELX-97 [9]. Положения атомов водорода рассчитывали геометрически и уточняли по модели наездника с $U_{изо} = nU_{эkv}$ несущего атома ($n = 1.5$ — для воды и метильных групп, $n = 1.2$ — для остальных атомов водорода). Структура уточнена полноматричным МНК в анизотропном приближении для неводородных атомов по F^2 .

Основные характеристики эксперимента и параметры элементарной ячейки приведены в табл. 1. Координаты атомов и другие параметры структуры I депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC 903387; или http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. В ИК-спектрах соединения I и молекул Sk регистрируются полосы (представлены на рис. 1, 2 и в табл. 2)

При сравнении валентных колебаний $\nu(C=O)$, амид I) лиганда и соединения I наблюдается смещение на 23 см⁻¹ в дальнюю область из-за ко-

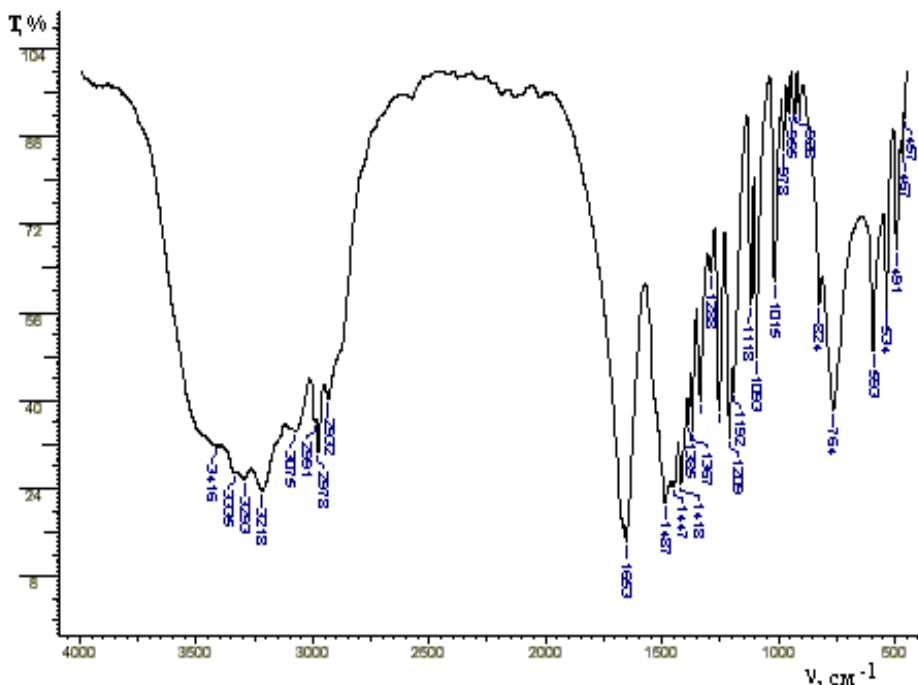


Рис. 1. ИК-спектр лиганда Sk (в таблетке KBr).

ординирования молекулы Sk и расщепление синглета $C=O$ в полученном соединении I, что возможно при неэквивалентном координировании трех молекул спирокарбона. Также происходит смещение в ближнюю область $\nu_s(N-H)$, $\nu_{as}(N-H)$ с 3335, 3293, 3218 до 3467 см⁻¹, что характерно для аминогрупп при координированном кар-

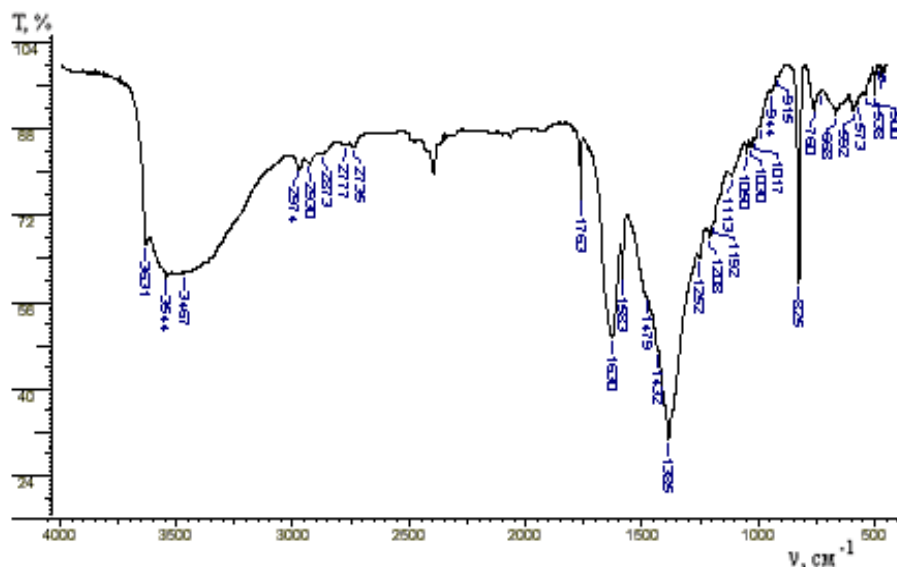


Рис. 2. ИК-спектр координационного соединения I (в таблетке KBr).

бониле мочевиного фрагмента [10]. В ИК-спектре соединения I (рис. 2) наблюдаются полосы поглощения при 3631, 3544 и при 1583 см^{-1} , которые соответствуют валентным и деформационным колебаниям координированной воды, а также набор полос поглощения гетероциклических колец спирокарбона. Отметим, что свободный нитрат-анион как плоский ион, относящийся к точечной группе D_{3h} , имеет четыре различные основные колебательные частоты: симметричных валентных колебаний $\nu_s(\text{NO}) \approx 1050\text{—}1060\text{ см}^{-1}$, не-

Т а б л и ц а 2

Результаты анализа ИК-спектров лиганда Sk и полученного соединения I

Отнесение поглощения	Sk, см^{-1}	Отнесение поглощения	I, см^{-1}
$\nu_s(\text{HOH})$	3416	$\nu_s(\text{HOH})$	3631, 3544
$\nu_{s+as}(\text{NH})$	3335, 3293, 3218	$\nu_{s+as}(\text{NH})$	3467
$\nu_s(-\text{CH}_2-)$	3075	$\nu_s(\text{Me})$	2974
$\nu_{as}(\text{Me})$	2991	$\nu_{as}(-\text{CH}_2-)$	2930
$\nu_s(\text{Me})$	2978	$\nu(\text{C}=\text{O}, \text{амид I})$	1763, 1630
$\nu_{as}(-\text{CH}_2-)$	2932	$\delta(\text{HOH})$	1583 [10]
$\nu(\text{C}=\text{O}, \text{амид I})$	1653	$\delta(\text{NH})$	1479
$\delta(\text{NH})$	1487	$\nu_{as}(\text{NO}_2)$ монодентатный	1432
$\delta_s(-\text{CH}_2-)$	1447	$\nu_{as}(\text{N}=\text{O})$	1385 [11—13]
$\nu(\text{C}-\text{N})$	1418	$\omega(-\text{CH}_2-)+\tau(-\text{CH}_2-)+\nu_3(\text{E}', \text{NO}_3^-)$	1252 [11—13]
$\delta_s(\text{CMe}_2)$	1385, 1367, 1335	$\delta(\text{C}_{\text{спиро}}+\text{C}_{\text{четврт}})$	1192, 1208
$\nu(\text{CO})+\nu(\text{NH})+\delta(\text{NH})$ (амид-III)	1288	$\delta(\text{NH})$	1113
$\omega(-\text{CH}_2-)+\tau(-\text{CH}_2-)$	1254	$\nu_s(\text{N}=\text{O})$	1050
$\delta(\text{C}_{\text{спиро}}+\text{C}_{\text{четврт}})$	1209, 1192	$\nu_s(\text{NO}_2)$ бидентатный	1030
$\delta(\text{NH})$	1118	$\delta(\text{NH})$	1017
$\delta(\text{колец})$	1093	$\gamma(\text{колец}) + \text{внеплоскостные колебания}$	915, 944, 993
$\delta(\text{NH})$	1015	$\delta(-\text{CH}-) \text{ колец} + \rho(\text{CH}_2)$	
$\gamma(\text{колец})+\text{внеплоскостные колебания}$	978, 955, 928, 908	$\rho(\text{CH}_3)+\delta(\text{NO}_3^-)$	825
$\rho(\text{Me})$	824	$\omega(\text{NH})$	760
$\omega(\text{NH})$	764	$\omega(\text{Cd} \leftarrow \text{O})$	732
$\delta(\text{амид III})$	593	$\rho(\text{Cd} \leftarrow \text{OH}_2)$	668 [11, 12]
$\pi(\text{C}=\text{O}, \text{выход из плоскости цикла})$	534	$\delta(\text{амид III})$	591
$\delta(\text{C}-\text{N}-\text{C})$	491	$\nu_{s+as}(\text{Cd} \leftarrow \text{O}-\text{C})$	518, 538, 573
$\delta_\gamma(\text{скелетные колебания колец})$	467, 457	$\delta(\text{C}-\text{N}-\text{C})$	500
		$\delta_\gamma(\text{скелетные колебания колец})$	458, 470, 483, 493

симметричных дважды вырожденных валентных колебаний $\nu_e(\text{NO}) \approx 1350\text{—}1400\text{ см}^{-1}$ и две частоты деформационных колебаний $\delta(\text{NO}_3^-) \approx 810\text{—}840$ и $\sim 710\text{—}730\text{ см}^{-1}$. В ИК-спектре обычно активны только три частоты: $\nu_e(\text{NO})$ и две $\delta(\text{NO}_3^-)$ [13]. При координации нитрат-иона его симметрия может снижаться до C_s и C_{2v} , в результате в ИК-спектре появляется 6 интенсивных линий [12]: полносимметричное колебание в областях $970\text{—}1040\text{ см}^{-1}$; валентное антисимметричное колебание, расщепляющееся на две интенсивные линии в области $1550\text{—}1410$ и $1290\text{—}1250\text{ см}^{-1}$; неплоское колебание в области $830\text{—}800\text{ см}^{-1}$; плоское деформационное колебание, проявляющееся в виде двух полос при $780\text{—}700$ и около 680 см^{-1} [13]. На ИК-спектре соединения I таковые присутствуют при $1432, 1385, 1252, 1050, 1030, 825\text{ см}^{-1}$, это дает право утверждать, что нитрат-анионы координированы одновременно по бидентатно-хелатному и монодентантному типам и входят в состав внутренней сферы.

Соединение I представляет собой координационный металлополимер, в котором биядерные комплексы ионов кадмия соединены между собой двойными цепочками молекул спирокарбона. Ион кадмия координирован двумя атомами кислорода двух молекул Sk, связанных между собой операцией симметрии [*i*: $1-x, -y, -z$], атомом кислорода O(2) молекулы Sk, связанной с опорной операцией симметрии [*ii*: $-x, -y, -z$], молекулой воды, бидентантным и монодентантным нитрат-анионами. Координационное число металла равно 7, координационный полиэдр можно описать как сильно искаженную пентагональную бипирамиду, в которой атомы O(1), O(1)^{*i*}, O(3), O(4) и O(9) лежат в основании бипирамиды (среднеквадратичное отклонение атомов от плоскости $0.29\text{ \AA}$), а атомы O(2)^{*ii*} и O(6) находятся в вершинах бипирамиды (углы O–Cd–O между аксиальными и экваториальными атомами кислорода лежат в диапазоне $82.48(6)\text{—}117.54(7)^\circ$). Атомы O(1) и O(1)^{*i*} являются мостиковыми в биядерном фрагменте. При этом связи Cd–O(1) и Cd–O(1)^{*i*} в значительной степени неэквивалентны — $2.3711(15)$ и $2.5847(16)\text{ \AA}$ соответственно (рис. 3, табл. 3 и 4). Два шестичленных цикла в спирокарбоне имеют различную конформацию. Цикл, содержащий атом N(1), находится в конформации, промежуточной между твистанной и софой, с практически планарным фраг-

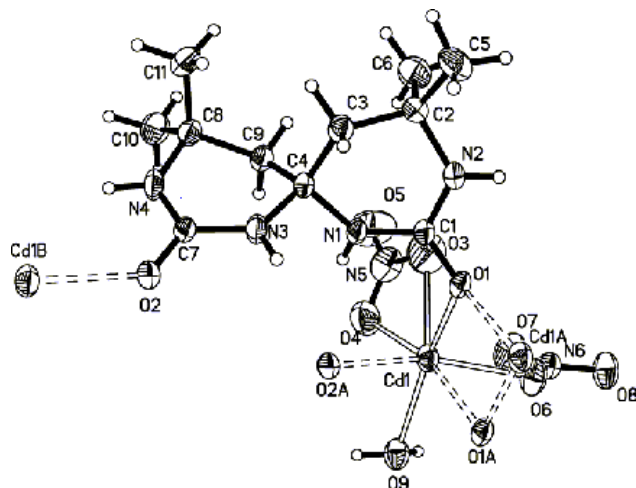


Рис. 3. Строение соединения I по данным рентгеноструктурного исследования.

Т а б л и ц а 3

Длины связей (Å) в структуре соединения I*

Связь	<i>d</i> , Å	Связь	<i>d</i> , Å
Cd(1)–O(1) ^{<i>i</i>}	2.5848(16)	N(1)–C(1)	1.341(3)
Cd(1)–O(1)	2.3711(15)	N(1)–C(4)	1.473(2)
Cd(1)–O(2) ^{<i>ii</i>}	2.2442(14)	N(2)–C(1)	1.330(3)
Cd(1)–O(3)	2.432 (3)	N(2)–C(2)	1.468(3)
Cd(1)–O(4)	2.466(2)	N(3)–C(4)	1.459(3)
Cd(1)–O(6)	2.2528(18)	N(3)–C(7)	1.342(3)
Cd(1)–O(9)	2.3114(16)	N(4)–C(7)	1.327(3)
O(1)–Cd(1) ^{<i>i</i>}	2.5848(16)	N(4)–C(8)	1.464(3)
O(1)–C(1)	1.272(2)	C(2)–C(3)	1.526(3)
O(2)–Cd(1) ^{<i>ii</i>}	2.2442(14)	C(2)–C(5)	1.526(3)
O(2)–C(7)	1.262(3)	C(2)–C(6)	1.528(3)
O(3)–N(5)	1.249(3)	C(3)–C(4)	1.536(3)
O(4)–N(5)	1.260(3)	C(4)–C(9)	1.529(3)
O(5)–N(5)	1.209(3)	C(8)–C(9)	1.534(3)
O(6)–N(6)	1.268(3)	C(8)–C(10)	1.518(3)
O(7)–N(6)	1.218(3)	C(8)–C(11)	1.525(3)
O(8)–N(6)	1.246(3)		

* Здесь и в табл. 4 операции симметрии: *i* — [$1-x, -y, -z$]; *ii* — [$-x, -y, -z$].

ментом C(1)–N(1)–C(4)–C(3) (торсионный угол $6.9(3)^\circ$) и отклонением атомов N(2) и C(2) от этой плоскости на $0.306(4)$ и $0.802(4)\text{ \AA}$. Цикл, содержащий атом N(3), находится в конформации софа с отклонением атома C(9) от плоскости ос-

Т а б л и ц а 4

Валентные углы (град) в структуре соединения I

Угол	ω, град	Угол	ω, град	Угол	ω, град	Угол	ω, град
O(1)Cd(1)O(1) ⁱ	71.62(6)	O(6)Cd(1)O(9)	93.24(7)	O(3)N(5)O(4)	115.2(3)	N(1)C(4)C(3)	108.57(16)
O(1)Cd(1)O(3)	74.65(7)	O(9)Cd(1)O(1) ⁱ	85.10(5)	O(5)N(5)O(3)	123.3(3)	N(1)C(4)C(9)	108.13(16)
O(1)Cd(1)O(4)	119.96(7)	O(9)Cd(1)O(1)	154.28(6)	O(5)N(5)O(4)	121.4(3)	N(3)C(4)N(1)	106.38(16)
O(2) ⁱⁱ Cd(1)O(1) ⁱ	88.96(5)	O(9)Cd(1)O(3)	130.53(7)	O(7)N(6)O(6)	119.7(2)	N(3)C(4)C(3)	109.35(17)
O(2) ⁱⁱ Cd(1)O(1)	86.23(5)	O(9)Cd(1)O(4)	81.75(7)	O(7)N(6)O(8)	123.0(2)	N(3)C(4)C(9)	107.44(16)
O(2) ⁱⁱ Cd(1)O(3)	103.89(7)	Cd(1)O(1)Cd(1) ⁱ	108.37(6)	O(8)N(6)O(6)	117.3(2)	C(9)C(4)C(3)	116.52(18)
O(2) ⁱⁱ Cd(1)O(4)	83.82(7)	C(1)O(1)Cd(1) ⁱ	116.06(13)	O(1)C(1)N(1)	121.18(18)	O(2)C(7)N(3)	118.73(19)
O(2) ⁱⁱ Cd(1)O(6)	157.52(7)	C(1)O(1)Cd(1)	123.15(13)	O(1)C(1)N(2)	120.22(19)	O(2)C(7)N(4)	122.21(19)
O(2) ⁱⁱ Cd(1)O(9)	82.48(6)	C(7)O(2)Cd(1) ⁱⁱ	134.22(14)	N(2)C(1)N(1)	118.57(19)	N(4)C(7)N(3)	119.06(19)
O(3)Cd(1)O(1) ⁱ	142.91(6)	N(5)O(3)Cd(1)	97.74(19)	N(2)C(2)C(3)	107.07(17)	N(4)C(8)C(9)	107.09(17)
O(3)Cd(1)O(4)	51.26(8)	N(5)O(4)Cd(1)	95.76(17)	N(2)C(2)C(5)	107.3(2)	N(4)C(8)C(10)	108.20(19)
O(4)Cd(1)O(1) ⁱ	165.71(7)	N(6)O(6)Cd(1)	116.43(15)	N(2)C(2)C(6)	109.0(2)	N(4)C(8)C(11)	109.66(19)
O(6)Cd(1)O(1)	88.42(6)	C(1)N(1)C(4)	126.29(17)	C(3)C(2)C(6)	113.8(2)	C(10)C(8)C(9)	108.19(19)
O(6)Cd(1)O(1) ⁱ	68.64(6)	C(1)N(2)C(2)	122.58(18)	C(5)C(2)C(3)	108.8(2)	C(10)C(8)C(11)	109.16(19)
O(6)Cd(1)O(3)	95.68(8)	C(7)N(3)C(4)	127.06(18)	C(5)C(2)C(6)	110.7(2)	C(11)C(8)C(9)	114.36(19)
O(6)Cd(1)O(4)	117.54(7)	C(7)N(4)C(8)	125.32(18)	C(2)C(3)C(4)	115.51(17)	C(4)C(9)C(8)	116.01(17)

тальных атомов цикла на -0.552 (3). В молекуле образованы укороченные внутримолекулярные контакты между атомами водорода метиленовых и метильных групп H(3a) ...H(11a) 2.08 и H(9d)...H(8c) 2.62 Å (сумма ван-дер-ваальсовых радиусов 2.32 Å [14]). Связи C–N в мочевиновых фрагментах неэквивалентны. Связи N(2)–C(1) 1.330(3) Å и N(4)–C(7) 1.327(3) Å несколько короче связей N(1)–C(1) 1.341(3) Å и N(3)–C(7) 1.342(3) Å, что указывает на преимущественное сопряжение атомов азота N(2) и N(4) с карбонильными группами.

В металлополимерных цепочках молекулы дополнительно связаны межмолекулярными водородными связями (BC): N(1)–H(1)–O(2)ⁱⁱ (H ...O 2.16 Å, N–H...O 136°); N(2)–H(2)...O(9)ⁱ (H...O 2.34 Å, N–H...O 127°) и N(3)–H(3)...O(8)ⁱ (H...O 2.27 Å, N–H...O 165°). Также цепочки связаны между собой BC: N(4)–H(4)...O(1)ⁱⁱⁱ [iii: $-1+x, y, z$] (H...O 2.14 Å, N–H...O 165°); O(9)–H(9a)...O(8)^{iv} [iv: $1-x,$

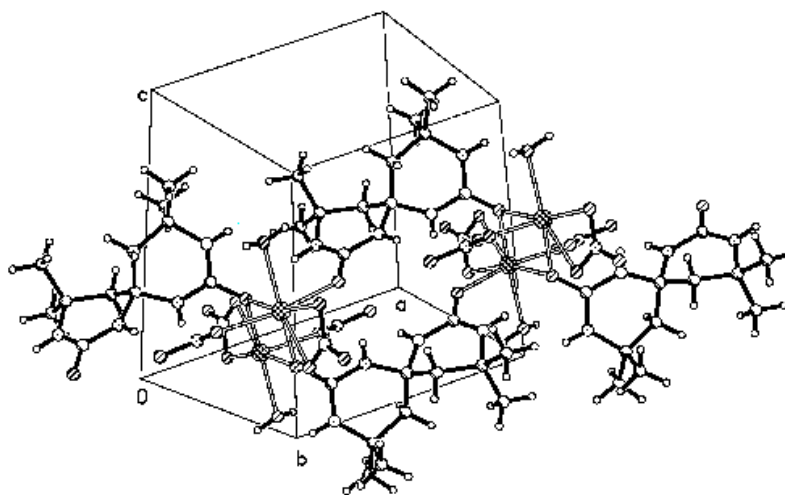


Рис. 4. Металлополимерные цепочки в кристалле соединения I.

$1-y, -z$] (H...O 1.95 Å, O–H...O 158°) и O(9)–H(9b)...O(4)^v [v: $-x, 1-y, -z$] (H...O 1.96 Å, O–H...O 169°) (рис. 4).

Таким образом, впервые синтезирован координационный полимер нитрата кадмия(II) с 4,4,10,10-тетраметил-1,3,7,9-тетраазоспиро-[5,5]ундекан-2,8-дионом или спирокарбоном (Sk). Мето-

дом прямого рентгеноструктурного анализа определена его структура. На основании ИК-спектрального и рентгеноструктурного анализов установлено, что за счет особенностей строения спирокарбон имеет мостиковую функцию лиганда и склонен формировать координационные полимеры.

РЕЗЮМЕ. Методами рентгеноструктурного аналізу монокристалу визначено кристалічну структуру координаційного металополімеру $\{[\text{Cd}(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_2)]\}_n$, що містить біядерні комплекси йонів кадмію, які сполучені між собою подвійними ланцюжками молекул спірокарбону. Координаційний поліедр атома металу є спотвореною пентагональною біпірамідою, координаційне число дорівнює 7. Йон кадмію координований атомами трьох молекул спірокарбону, молекулою води, бідентантними і монодентантними нітрат-аніонами.

SUMMARY. Crystal structure of coordination metallopolymer $\{[\text{Cd}(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_2)]\}_n$ was determined by single crystal X-ray diffraction study. The Cd ion forms binuclear complexes, which linked into infinite double chains due to coordination to bidentate spirocarbon ligand. The coordination polyhedra of the metal is distorted pentagonal bipyramide, the coordination number is 7. The Cd ion is coordinated by three oxygen atoms of three spirocarbon molecules, water molecule and bidentate and monodentate nitrate anions.

Таврический национальный университет
им. В.И.Вернадского, Симферополь

ЛИТЕРАТУРА

1. Трибрат Т.П., Ереско В.А. // Матер. Всеукр. науч.-практ. конф. -Херсон, 1994. -С. 101—106.
2. Старикович Л.С., Старикович М.А., Речицкий А.Н. // Біологічні студії. -2009. -3, № 2. -С. 93—98.
3. Старикович Л.С., Дудок Е.П., Сибирная Н.А. и др. // Медична хімія. -2009. -11, № 1. -С. 57—62.
4. Мусатов А.Г., Семьякина А.А., Дашевский Р.Ф. // Хранение и переработка зерна. -2007. -№ 7. -С. 38—41.
5. Гуревич А.С., Титов В.А., Бабаева Э.В. и др. // Интродукция, акклиматизация и культивация растений: Сб. науч. тр. -Калининград: Изд-во Калининград. ун-та, 1998. -С. 30—50.
6. Козичар М.В. Дис. ... канд. сел.хоз. наук. -Херсон, 1998.
7. Нетребя Е.Е., Федоренко А.М. // Ученые записки Таврического национ. ун-та им.В.И.Вернадского. Сер. Биология, химия. -2012. -25(64), № 2. -С. 252—258.
8. Нетребя Е.Е., Федоренко А.М., Павлов А.А. // Наук. вісн. Ужгород. ун-ту. Сер. Хімія. -2011. -№ 1(25). -С. 107—115.
9. Sheldrick G. // Acta Cryst., Sect. A. -2008. -64. -Р. 112.
10. Григорьев А.И. Введение в колебательную спектроскопию неорганических соединений. -М.: МГУ, 1977.
11. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. -М.: Мир, 1966.
12. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия. Аналитика. Кн. 1. -М.: Высш. шк., 2003.
13. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. -М.: Мир, 1991.
14. Зефирова Ю.В., Зоркий П.М. // Успехи химии. -1989. -58, № 5. -С. 713—716.

Поступила 12.11.2012

УДК 544.431.7:547-304.6

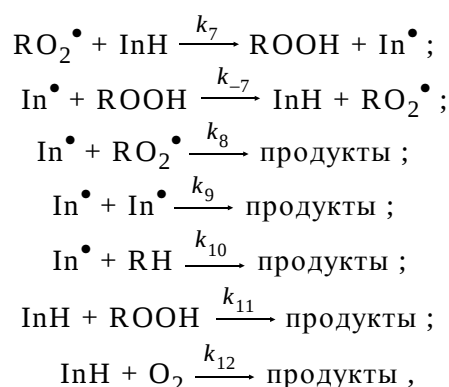
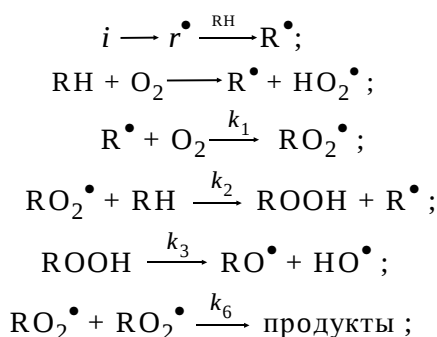
А.Н.Николаевский, В.В.Виноградов, Е.И.Хижан, О.П.Книга

ОСОБЕННОСТИ АНТИОКСИДАНТНОГО ДЕЙСТВИЯ ФЕНИЛГИДРАЗОНА БЕНЗАЛЬДЕГИДА

Изучена кинетика взаимодействия фенилгидразона бензальдегида с гидропероксидом кумила, определен механизм этой реакции, ее влияние на эффективность гидразона как антиоксиданта при автоокислении этилбензола.

ВВЕДЕНИЕ. К числу активных центров радикально-цепного процесса окисления молекулярным кислородом относятся пероксидные соединения, обеспечивающие стадию вырожденного разветвления. В связи с этим изучение кинетики и механизма реакции этих лабильных промежуточных соединений с фенилгидразоном бензальдегида имеет значение с точки зрения выявления полифункциональности производных этого класса и поиска более эффективных антиоксидантов. Ранее [1] было установлено, что фенилгидразоны ароматических альдегидов тормозят окисление модельной системы – этилбензола (ЭТБ) при иницировании азодиизобутиронитрилом (АИБН) путем обрыва пероксильных радикалов на молекуле ингибитора. Реакционным центром в молекуле гидразона, ответственным за обрыв $RO_2^\bullet$ -радикалов, выступает NH-группа, а заместители в альдегидной части молекулы не оказывают особого влияния. Стехиометрический коэффициент ингибирования (f), характеризующий число цепей, обрывающихся на одной молекуле ингибитора, для данного класса соединений изменяется в зависимости от природы заместителей от 0.5 до 4.

Классическую схему ингибированного окисления этилбензола [2] при высокой концентрации кислорода ($[R^\bullet] \ll [RO_2^\bullet]$) можно представить следующим образом:

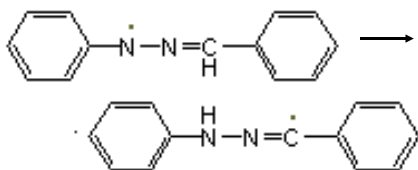


где i — инициатор, RH — субстрат окисления, InH — ингибитор.

Анализируя схему при окислении этилбензола в присутствии фенилгидразона бензальдегида (ФГ), можно отметить отсутствие реакции (8) — взаимодействия пероксильного радикала с гидразонильным, поскольку, как было определено хемилюминесцентным методом, для этого соединения $f = 1$ [1], то есть радикалы ингибитора преимущественно рекомбинируют по реакции (9). Также было установлено, что радикал ингибитора не участвует в реакции (10) — продолжения цепи с углеводородом.

Особенностью цепного вырожденно-разветвленного высокотемпературного окисления этилбензола и других органических веществ в отсутствие инициатора является автоускоренное протекание процесса [2]. Такой ход реакции обусловлен низкой начальной скоростью зарождения цепей и автоиницированием за счет распада на радикалы лабильных промежуточных продуктов — гидропероксидов. Использование в этих условиях фенилгидразона бензальдегида в качестве антиоксиданта (АО) не приводит к существенному ингибированию процесса [4]. Низкая эффективность этого соединения в автоокислении при высоком значении константы скорости k_7 (по-

рядка $10^6 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$) может быть обусловлена его непроизводительным расходом вследствие окисления гидропероксидом и молекулярным кислородом (реакции (11) и (12)). Активность гидразонов в реакции (12) с молекулярным кислородом оценена ранее [3], определено, что основной продукт окисления ФГ образуется при рекомбинации его N- и C-центрированных гидразонильных радикалов, находящихся в системе в равновесии:



ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. В данной работе изучен механизм взаимодействия фенилгидразона бензальдегида с гидропероксидом кумила (ГПК) и роль реакции (11) при ингибировании автоокисления этилбензола в сравнении с инициированным процессом.

Этилбензол, хлорбензол, гидропероксид кумила очищали по стандартным методикам. Фенилгидразон бензальдегида синтезирован согласно [5], элементный анализ и ПМР-спектры соответствуют структуре соединения. Методы исследования — хемилюминесценция, газоволюмометрия, фотоколориметрия, иодометрия.

Было определено, что в инициированном АИБН окислении ЭТБ (343 К) добавки ГПК практически не изменяют величину k_7 при хемилюминесцентном определении констант, однако влияют на кинетику поглощения кислорода при газоволюмометрическом контроле процесса: с увеличением концентрации ГПК существенно снижаются периоды индукции окисления (рис. 1), что свидетельствует о взаимодействии ФГ с гидропероксидом.

Для более детального изучения механизма (реакции (11)) провели серию опытов на газоволюмометрической установке по влиянию добавок ионола (2,6-дитрет-бутил-4-метилфенола) на инициированное окисление ЭТБ, ингибированное фенилгидразоном бензальдегида. Определено, что при совместном присутствии в системе этих АО период индукции равен сумме периодов индивидуальных соединений (рис. 2), то есть наблюдается аддитивность действия ингибиторов.

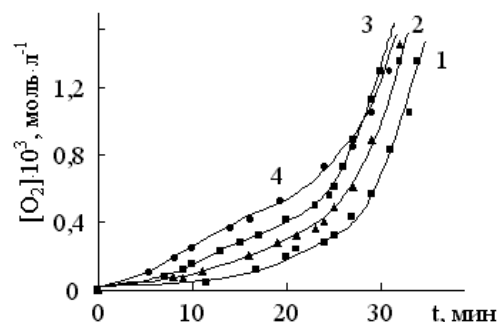


Рис. 1. Кинетические кривые поглощения кислорода при инициированном окислении ЭТБ в присутствии $4.0 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ ФГ с добавками [ГПК], $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$: 1 — 0; 2 — $4.3 \cdot 10^{-3}$; 3 — $7.8 \cdot 10^{-3}$; 4 — $1.4 \cdot 10^{-2}$. [АИБН] = $1.09 \cdot 10^{-2} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$; $T = 343 \text{ К}$.

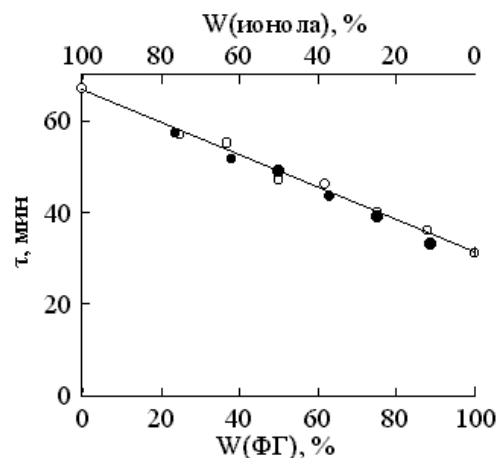


Рис. 2. Зависимость периода индукции (τ) инициированного окисления ЭТБ от состава смеси фенилгидразона бензальдегида с ионолом при постоянной суммарной концентрации АО $6.0 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ (● — эксперимент, ○ — расчет). [АИБН] = $1.09 \cdot 10^{-2} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$; $T = 343 \text{ К}$.

Дополнительное радикалообразование и обменная реакция между фенолом и радикалом гидразона не выявлены, возможно, вследствие того, что на начальной стадии инициированного окисления ЭТБ концентрация радикалов определяется скоростью разложения АИБНа.

Изучено влияние ловушки радикалов на разложение гидропероксида кумила в растворе хлорбензола при 393 К в присутствии фенилгидразона бензальдегида. В качестве ловушки радикалов в данном случае использован пирокатехин (1,2-диоксибензол PhOH), поскольку его концентрацию в системе можно легко контролировать фотоколориметрическим методом (при $\lambda_{\text{max}} =$

=436 нм) после реакции нитрозирования [6].

Исследование проводили в стеклянном реакторе барботажного типа с продувкой аргоном, концентрацию гидропероксида определяли иодометрическим методом. При 393 К разложение ГПК протекает очень медленно, в течение нескольких часов распадается менее 1 %, что позволяет пренебрегать его термическим распадом. Пирокатехин (ПК) в диапазоне использованных концентраций не влияет на процесс, тогда как в присутствии фенилгидразона происходит распад ГПК (рис. 3, кривые 1, 2). Добавление пирокатехина снижает интенсивность разложения ГПК (рис. 3, кривые 3–5), при этом фенол расходуется (рис. 4). Определено также, что увеличение концентрации диоксибензола до эквивалентно-

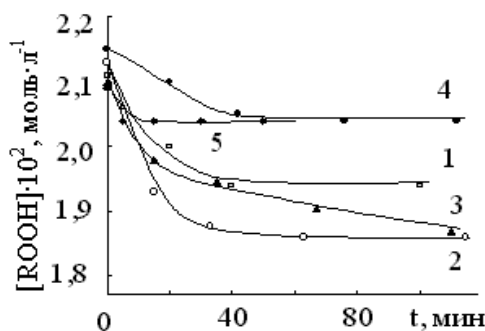


Рис. 3. Разложение гидропероксида кумила в присутствии $[AO] \cdot 10^{-4}$, моль/л: 1 — $[ФГ] = 0.5$; 2 — $[ФГ] = 10.0$; 3 — $[ФГ] = 9.5$; $[ПК] = 0.5$; 4 — $[ФГ] = 9.0$, $[ПК] = 1.0$; 5 — $[ФГ] = 5.0$, $[ПК] = 5.0$; Растворитель — хлорбензол, $T = 393$ К.

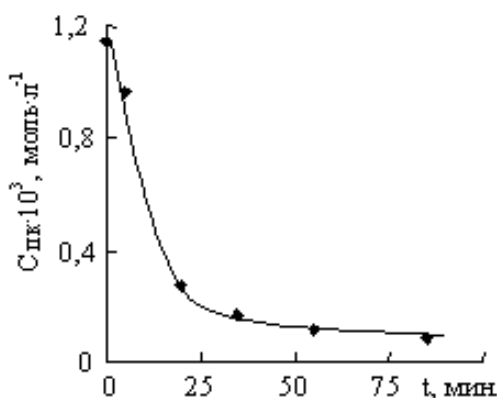


Рис. 4. Изменение концентрации пирокатехина при взаимодействии гидропероксида кумила с фенилгидразоном бензальдегида в растворе хлорбензола. $[ГПК] = 2.2 \cdot 10^{-2}$; $[ФГ] = 1.0 \cdot 10^{-3}$ моль·л⁻¹.

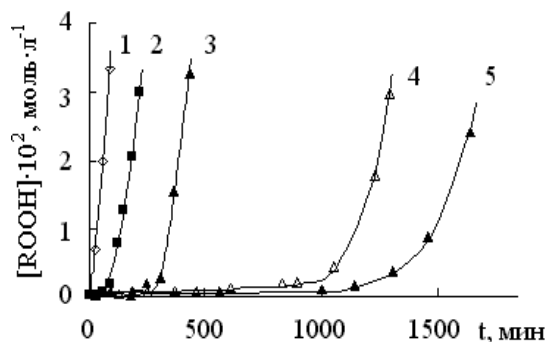
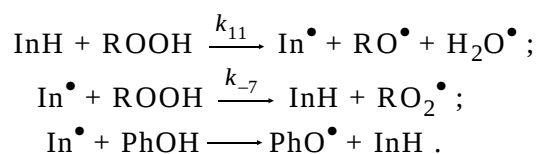


Рис. 5. Автоокисление ЭТБ без (1) и в присутствии $[AO] \cdot 10^{-4}$, моль·л⁻¹: 2 — $[ФГ] = 1.0$; 3 — $[ФГ] = 2.0$; 4 — $[ПК] = 1.0$; 5 — $[ФГ] = 1.0 + [ПК] = 1.0$. $T = 393$ К, растворитель — хлорбензол.

го ФГ ($1.0 \cdot 10^{-3}$ моль·л⁻¹) полностью ингибирует распад ГПК.

Влияние добавок антирадикального ингибитора на распад ГПК в присутствии фенилгидразона и его расходование свидетельствует о радикальном механизме взаимодействия ФГ (InH) с ГПК (ROOH) по предполагаемой схеме:



Выявленная ранее низкая антиоксидантная активность фенилгидразона бензальдегида в процессах автоокисления соответствует радикальному механизму разложения гидропероксидов в его присутствии.

Изучено влияние добавок ПК на автоокисление этилбензола в присутствии ФГ. Процесс проводили при 393 К в стеклянном реакторе барботажного типа с продувкой воздухом. За ходом реакции следили по кинетике накопления гидропероксида. Антиокислительное действие соединений характеризовали периодом индукции — временем достижения концентрации гидропероксида $[\text{ROOH}] = 1.0 \cdot 10^{-2}$ моль·л⁻¹. Кинетические кривые автоокисления ЭТБ в присутствии фенилгидразона и пирокатехина представлены на рис. 5. В присутствии ФГ ингибирование процесса незначительно, тогда как период индукции окисления в случае ПК в ~10 раз больше (рис. 5, кривые 2, 3). При совместном введении в окисляющийся этилбензол равных коли-

честв ФГ и ПК период индукции приблизительно на 3 ч больше относительно суммы периодов каждого компонента (рис. 5, кривая 5), то есть имеет место явление синергизма.

Явление синергизма обусловлено взаимодействием ингибиторов и образующихся из них радикалов [2]. Реакционный центр фенилгидразона имеет несколько большую активность по сравнению с О–Н-связью пирокатехина вследствие того, что N и O обладают разным сродством к электрону. Реакция (7) идет через переходное состояние, возникает асимметрия электронной плотности на атомах N...H...O и, как результат, дополнительное притяжение между N и O и снижение активационного барьера [2]. Величины константы скорости взаимодействия ингибиторов с $RO_2^\bullet$, определенные ХЛ-методом (для пирокатехина $k_7 = 2.6 \cdot 10^5$ л·моль⁻¹·с⁻¹ и для фенилгидразона бензальдегида $k_7 = 1.2 \cdot 10^6$ л·моль⁻¹·с⁻¹), соответствуют этим представлениям. Хотя производное амина реагирует с $RO_2^\bullet$ быстрее, чем фенол, при совместном введении ФГ с ПК в систему автоокисления ЭТБ вследствие обменной реакции гидразонильного радикала и фенола молекулы ФГ регенерируются, что и приводит к синергизму.

Таким образом, низкая эффективность фенилгидразонов при автоокислении органических соединений в отличие от инициированного

процесса может быть обусловлена взаимодействием ингибитора с гидропероксидами, протекающим по радикальному механизму.

РЕЗЮМЕ. Досліджено кінетику взаємодії фенілгідразону бензальдегіду з гідропероксидом кумілу, встановлено механізм цієї реакції та її вплив на ефективність гідразону як антиоксиданту при автоокисненні етилбензолу.

SUMMARY. It is studied the phenylhydrazone of benzaldehyde with cumene hydroperoxide interaction, the mechanism of this reaction and its influence on antioxidant effectiveness of hydrazone at ethylbenzene oxidation are established.

ЛИТЕРАТУРА

1. Николаевский А.Н., Плескушкина Е.И., Филиппенко Т.А. // Нефтехимия. -2000. -**40**, № 2. -С. 145—148.
2. Denisov E., Afanas'ev I. Oxidation and antioxidants in organic chemistry and biology. -Boca raton, FL: Taylor & Francis, 2005.
3. Хижан Е.И., Филиппенко Т.А., Николаевский А.Н. // Журн. прикл. химии. -2004. -**77**. -Вып. 3. -С. 430—433.
4. Плескушкина Е.И., Николаевский А.Н., Филиппенко Т.А. // Там же. -2001. -**74**, № 5. -С. 770—774.
5. Китаев Ю.П., Бузыкин Б.И. Гидразоны. -М.: Наука, 1974.
6. Коренман И.М. Фотометрический анализ. Методы определения органических соединений. -М.: Химия, 1975.

УДК 543.7: 543.422: 546.655

А.О.Стойнов, И.В.Стойнова, Н.А.Чивирева, В.П.Антонович**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРОИЗВОДНОЙ СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ
ДЛЯ ОБНАРУЖЕНИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЦЕРИЯ(III) В ПРИСУТСТВИИ ЦЕРИЯ(IV)**

Показана возможность обнаружения Ce(III) в присутствии Ce(IV) методом производной спектрофотометрии. Установлена аддитивность полос первых производных спектров поглощения фосфатных комплексов Ce(III,IV) в их смеси с сохранением характеристических максимумов Ce(III). Для количественного определения ≥ 2 мкг/мл церия(III) в присутствии 8-кратных избытков Ce(IV) предложено использовать сочетание интегральной и дифференциальной спектрофотометрии.

ВВЕДЕНИЕ. Обнаружение и определение разновалентных форм элементов продолжает оставаться актуальной и сложной аналитической проблемой, для решения которой наиболее эффективно сочетание химических и физических методов анализа.

Для идентификации и определения (в ряде случаев) разновалентных форм лантанидов в их неорганических соединениях в кристаллической форме используют различные неразрушающие физические методы: магнетохимию [1], электронный парамагнитный резонанс для парамагнитных ионов в диамагнитных матрицах [1, 2], мессбауэровскую спектроскопию [1], рентгеноспектральный анализ (абсорбционный [1–4] и эмиссионный [1, 2, 5] варианты), рентгеноэлектронную спектроскопию [1, 2, 6–8]. Эффективны для решения таких задач различные варианты электронной спектроскопии: эмиссионный, абсорбционный, диффузного отражения, которые различаются способами возбуждения и регистрации спектров, агрегатным состоянием анализируемого материала [9].

Однако использование неразрушающих инструментальных методов сопряжено с обязательной градуировкой измерительной аппаратуры с помощью стандартных образцов состава. Концентрации аналитов в этих СО должны быть установлены абсолютными химическими методами анализа, что связано с переводением анализируемых образцов в раствор без потерь или изменения исходных степеней окисления определяемых компонентов.

К числу химических методов, наиболее час-

то используемых для определения разновалентных форм элементов, в том числе лантанидов, можно отнести оксидиметрические и электрохимические, основным недостатком которых является низкая селективность.

Для идентификации и определения отдельных лантанидов в растворах и кристаллах широко используют специфичность спектров поглощения, связанных с 4f-переходами. Спектрофотометрические методы определения форм церия достаточно разнообразны. обстоятельно и подробно они описаны в монографиях [10, 11].

Для определения церия(III) используют его комплексы с органическими аналитическими реагентами, которые, как правило, реагируют со всеми ионами лантанидов. При определении церия(IV) находят широкое применение методы, основанные на сильных окислительных свойствах этой валентной формы.

Работ, посвященных определению разновалентных форм церия при совместном присутствии, крайне мало. Как правило, авторы применяют стандартную схему проведения анализа: определение церия(IV) с использованием его окислительных свойств, определение общего церия после перевода его в одну из валентных форм, определение церия(III) по разности $C_{\text{общ}} - C_{\text{Ce(IV)}}$ [12–14].

В анализе лантанидсодержащих материалов для повышения чувствительности и селективности определения ряда редкоземельных элементов при совместном присутствии, а также в присутствии других мешающих элементов предложено использовать дифференцирование спект-

ров поглощения [15–17]. При этом для определения церия используют как полосы поглощения, соответствующие $4f-5d$ -переходам [18, 19], так и полосы поглощения комплексов церия с различными органическими реагентами [20, 21].

Для определения разновалентных форм церия производная спектрофотометрия ранее не применялась.

Целью данной работы является поиск возможности обнаружения и экспрессного определения церия(III) в присутствии церия(VI) с использованием метода производной спектрофотометрии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Квалификация препаратов, использованных в работе, была не ниже ч.д.а. Применяли H_3PO_4 (ос.ч. 12-3) с нормированной долей веществ, восстанавливающих KMnO_4 (ТУ 2612-014-00203677-97). Исходные растворы фосфатов церия(III) и церия(VI) готовили растворением навесок $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ и $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ в концентрированном растворе H_3PO_4 при нагревании с последующим разбавлением 3 М H_3PO_4 . Содержание церия в соответствующих сульфатах устанавливали титриметрически [22].

Запись спектров поглощения и их первой производной производили на регистрирующем спектрофотометре Lambda-9 (Perkin-Elmer). Скорость сканирования 15 нм/мин, $\Delta\lambda = 1$ нм. При построении градуировочных графиков и количественном определении церия использовали среднее арифметическое из трех измерений величины первой производной ($D1$).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Ранее [23] нами показана перспективность использования спектрофотометрии для определения Ce(IV) в присутствии Ce(III) в неорганических церийсодержащих материалах при использовании в качестве их растворителя фосфорной кислоты, которая при разложении образцов позволяет сохранить исходные степени окисления церия. Спектр поглощения Ce(III) состоит из 5 полос разной интенсивности. Спектр иона Ce(IV) обладает одной широкой, более интенсивной полосой поглощения в ближней ультрафиолетовой области, частично захватывающей видимую область. На рис. 1, *a* приведены спектры поглощения ионов Ce(III) и Ce(IV) в 3 М фосфорной кислоте. Как видно из рисунка, в области 320–400 нм у фосфатного комплекса Ce(III) , в отличие от комплекса Ce(IV) , полностью отсутствует поглоще-

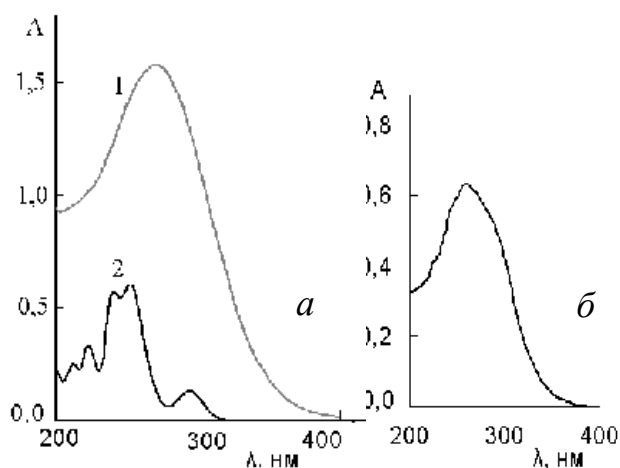


Рис. 1. Спектры поглощения фосфатных комплексов Ce(IV) (1), Ce(III) (2) (*a*) и их смеси (*б*) в 3 М H_3PO_4 : 1*a* — $3.1 \cdot 10^{-4}$ М Ce(IV) ; 2*a* — $8.8 \cdot 10^{-4}$ М Ce(III) ; *б* — $1 \cdot 10^{-4}$ М Ce(III) и $1 \cdot 10^{-4}$ М Ce(IV) .

ние. Это различие использовано нами при разработке методик обнаружения и количественного определения Ce(IV) в присутствии Ce(III) во фторидах церия, содержащих его разновалентные формы. Методика пригодна для анализа материалов, в которых содержания определяемых компонентов варьировались от единиц до десятков процентов. Уравнение градуировочного графика: $A = 0.6308C + 0.0022$ ($R^2 = 0.9982$), где A — оптическая плотность при 320 нм; C — концентрация церия, мг.

Аналитические достоинства дифференцированных кривых по сравнению с интегральными заключаются в лучшем разрешении перекрывающихся сигналов, улучшении селективности и чувствительности определения.

Условием успешного применения метода первой производной для определения элемента в присутствии примеси является наличие такого участка спектра, где кривая спектра поглощения примесного компонента ($A_{\text{п}}$) не имеет наклона, а кривая спектра поглощения определяемого компонента ($A_{\text{э}}$) имеет наклон, то есть необходимо подобрать такие условия проведения спектрофотометрической реакции, когда одновременно $dA_{\text{э}}/d\lambda \neq 0$, а $dA_{\text{п}}/d\lambda \rightarrow 0$. В ряде случаев, когда спектры поглощения определяемого компонента и примеси не имеют ярко выраженных различий, выбирают участок спектра $\Delta\lambda$, где выполняется неравенство $dA_{\text{э}}/d\lambda \gg dA_{\text{п}}/d\lambda$ [24, 25].

Как видно из спектров поглощения на рис. 1, в области 200—250 нм выполняется неравенство $d\text{ACe(III)}/d\lambda \gg d\text{ACe(IV)}/d\lambda$, что дает возможность применить метод первой производной для обнаружения Ce(III) в присутствии Ce(IV).

Спектр первой производной фосфорнокислого раствора Ce(III) имеет несколько характеристических максимумов, наиболее интенсивный из которых наблюдается в интервале длин волн 236—238 нм. Спектр первой производной фосфорнокислого раствора Ce(IV) имеет один широкий максимум в интервале 240—250 нм. Первые производные спектров поглощения фосфатных комплексов церия представлены на рис. 2, а.

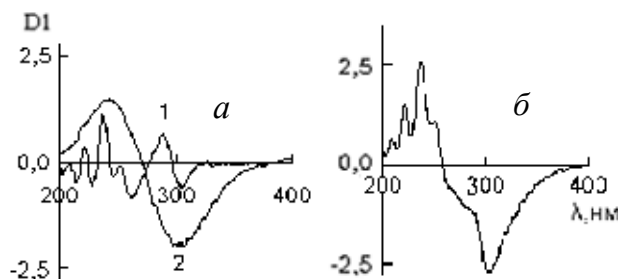


Рис. 2. Первые производные спектров поглощения фосфорнокислых растворов $1 \cdot 10^{-4}$ М Ce(III) (1) и $1 \cdot 10^{-4}$ М Ce(IV) (2) (а) и их смеси (1:1) (б).

Как видно из рис. 1 и 2, дифференцирование резко усиливает разрешение перекрывающихся сигналов спектров поглощения фосфатных комплексов Ce(III) и Ce(IV). Установлено, что использование первой производной позволяет обнаруживать ≥ 2 мкг/мл Ce(III) в присутствии до 8-кратных избытков Ce(IV).

Нами изучены спектры производных смесей Ce(III) и Ce(IV) в различных соотношениях.

В интервале 200—250 нм при увеличении содержания Ce(III) в смеси наблюдается возрастание величины $D1$ в максимумах спектров, пропорциональное его содержанию. Увеличение содержания Ce(IV) при неизменном содержании Ce(III) также приводит к возрастанию величины $D1$ характеристических максимумов Ce(III). Установлено, что для смесей растворов Ce(III) и Ce(IV) характерна аддитивность полос спектров производных. Различия в спектрах поглощения фосфатных растворов церия в интервале 320—400 нм усиливаются и в спектрах первой производной. Для данного диапазона спектра выпол-

няется условие $d\text{ACe(IV)}/d\lambda \neq 0$, а $d\text{ACe(III)}/d\lambda \rightarrow 0$. Это означает, что производная спектрофотометрия первого порядка позволяет одновременно обнаруживать наличие Ce(III) и Ce(IV).

Изучена зависимость величины $D1$ от содержания Ce(III) при $\lambda = 236$ —238 нм, которая описывается уравнением прямой $D1 = 2.782 + 0.0226C$ ($R^2 = 0.9986$; C — концентрация Ce(III) в мг). В этом интервале длин волн зависимость величины $D1$ от содержания Ce(IV) описывается уравнением прямой: $D1 = 3.3744C + 0.1245$ ($R^2 = 0.9996$; C — концентрация Ce(IV) в мг).

Для количественного определения церия(III) в смеси с церием(IV) использовали данные производной спектрофотометрии первого порядка в сочетании с результатами спектрофотометрического определения Ce(IV). Определение проводили по следующей схеме анализа:

- измерение величины $D1 \Sigma \text{Ce(III)} + \text{Ce(IV)}$ при $\lambda = 236$ —238 нм;
- измерение оптической плотности ($\lambda = 320$ нм) и расчет содержания Ce(IV) по соответствующему градуировочному графику;
- расчет величины $D1$, соответствующей содержанию Ce(IV), по градуировочному графику;
- расчет величины $D1 \text{ Ce(III)} = D1 \Sigma \text{Ce(III)} + \text{Ce(IV)} - D1 \text{ Ce(IV)}$;
- расчет содержания Ce(III) по соответствующему градуировочному графику.

Приведенная схема анализа испытана на модельных смесях фосфорнокислых растворов Ce(III) и Ce(IV). Полученные результаты приведены в таблице. Как видно из представленных данных, предлагаемая методика определения церия(III) в присутствии церия(IV) обладает удовлетворительными метрологическими характеристиками и отличается экспрессностью и простотой исполнения.

Результаты определения церия(III) (мг) в модельных растворах смеси Ce(III) и Ce(IV) ($P = 0.95$; $n = 4$ —6)

Введено, мг		Найдено Ce(III), мг	S_r
Ce(III)	Ce(IV)		
0.38	—	0.38 ± 0.01	0.017
0.38	0.34	0.38 ± 0.01	0.023
0.38	0.51	0.38 ± 0.01	0.033
0.38	0.75	0.37 ± 0.02	0.034

ВЫВОДЫ. Таким образом, показано, что дифференцирование резко усиливает разрешение перекрывающихся сигналов спектров поглощения фосфатных комплексов Ce(III) и Ce(IV). Установлено, что для смесей растворов Ce(III) и Ce(IV) характерна аддитивность полос спектров производных с сохранением характеристических максимумов Ce(III). При анализе искусственных смесей показано, что использование производной спектрофотометрии первого порядка позволяет обнаруживать Ce(III) (≥ 2 мкг/мл) в присутствии до 8-кратных избытков Ce(IV), а в сочетании с данными спектрофотометрического определения Ce(IV) возможно количественное определение Ce(III).

РЕЗЮМЕ. Показано можливість виявлення Ce(III) у присутності Ce(IV) методом похідної спектрофотометрії. Встановлено адитивність смуг перших похідних спектрів поглинання фосфатних комплексів Ce(III,IV) в їх сумішах із збереженням характеристичних максимумів Ce(III). Для кількісного визначення ≥ 2 мкг/мл Ce(III) у присутності 8-кратних надлишків Ce(IV) запропоновано спільне використання інтегральної та диференційної спектрофотометрії.

SUMMARY. The possibility of the detection of Ce (III) in the presence of Ce(IV) by derivative spectrophotometry was shown. Additivity of the bands set of the first derivatives of the absorption spectra in a mixture of the phosphate complexes of Ce(III,IV) with preservation of the characteristic maxima of Ce(III) was found. Using a combination of integral and differential spectrophotometry for the quantitative determination of ≥ 2 mg/ml of cerium(III) in the presence of 8-fold excess of Ce(IV) was proposed.

ЛИТЕРАТУРА

1. Киселев Ю.М. // Журн. неорган. химии. -1998. -**43**, № 12. -С. 2010—2019.
2. Кулагин И.А., Свиридов Д.Т. Введение в физику активированных кристаллов. -Харьков: Виш. шк., 1990.
3. Ефремова Н.Н., Финкельштейн Л.Д., Самсонова Н.Д., Немнов С.А. // Изв. АН СССР. Сер. физ. -1976. -**40**, № 2. -С. 420—426.
4. Базуев Г.В., Финкельштейн Л.Д., Самсонова Н.Д., Швейкин Г.П. // Журн. неорган. химии. -1987. -**32**, № 2. -С. 287—290.
5. Сумбаев О.И. // Успехи физ. наук. -1978. -**124**, № 2. -С. 281—306.
6. Тетерин Ю.А., Тетерин А.Ю. // Успехи химии. -2002. -**71**, № 5. -С. 403—441.
7. Фарнов П.М., Ильичева Л.И., Финкельштейн А.Л. // Журн. аналит. химии. -2005. -**60**, № 5. -С. 490—494.
8. Хомский Д.И. // Сб. Спектроскопия кристаллов. -Л.: Наука, 1985. -С. 118—149.
9. Ливер Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений / Пер. под ред. А.Ю.Чивадзе. -М.: Мир, 1987. -Т. 1,2.
10. Рябчиков Д.И. Рябухин В.А. Аналитическая химия редкоземельных элементов и иттрия. -М: Наука, 1966.
11. Полуэктов Н.С., Кононенко Л.И., Ефрюшина Н.П., Бельтюкова С.В. Спектрофотометрические и люминесцентные методы определения лантанидов. -Киев: Наук. думка, 1989.
12. Gayduk O., Pantaler R., Blank A. // Int. Conf. "Analytical Chemistry and Chemical Analysis (AC&CA-05)" devoted to 100 Anniversary of Anatoly Babko, 2005. -Kyev, Sept. 12-18. -P. 198.
13. Чеснокова С.М., Андреев П.А. // Стекло и керамика. -1988. -№ 11. -С. 29—30.
14. Watanabe K., Yokoiva N., Itagaki M., Kouza N. // Bunseki kagaku. -1998. -**47**, № 3. -P. 171—177. -РЖХим 1999-14Г 203.
15. Спицын П.К., Львов О.Н. // Журн. аналит. химии. -1985. -**40**, № 7. -С. 1241—1248.
16. Перфильев В.А., Мищенко В.Т., Полуэктов Н.С. // Там же. -1985. -**40**, № 7. -С. 1349—1363.
17. Перфильев В.А., Мищенко В.Т., Полуэктов Н.С. // Там же. -1984. -**39**, № 12. -С. 2133—2136.
18. Мищенко В.Т., Перфильев В.А., Полуэктов Н.С. // Там же. -1987. -**42**, № 7. -С. 1264—1269.
19. Ren Y., Yan Y. // J. Less – Common Metals. -1989. -№ 148. -P. 421—427.
20. Michenko V.T., Aleksandrova N.N., Ulyanova T.M. et al. // Pol. Spectroanal. Conf. and 10 CANAS (Conf. Anal. Atom. Spectrosc), Torun. -5-9 Sept. 1988. Abstr. C. PM 12.
21. Шнигун Л. К., Цунцаева М.Н. // Тез. докл. 2 Всерос. симп. "Проточ. хим. анализ". -1999. -М.: ИОНХ РАН. -С. 69.
22. Сусленикова В.М., Киселева Е.К. Руководство по приготовлению титрованных растворов. -Л: Химия, 1968.
23. Стоянова И.В., Чивирева Н.А., Стоянов А.О и др. // Методы и объекты химического анализа. -2011. -**6**, № 3. -С. 149—158.
24. Дубровкин И.М., Беликов В.Г. Производная спектрометрия: Теория, техника, применение. -Изд-во Ростов. ун-та, 1988.
25. Кварацхели Ю.К., Демин Ю.В., Дедков Ю.М. Производная спектрофотометрия в экспресс-анализе. -М., 1995.

Физико-химический институт им. А.В.Богатского
НАН Украины, Одесса

Поступила 11.07.2012

УДК 543.544.5.068.7:615.074

О.А.Сиротчук, І.Р.Дідух, В.М.Зайцев, С.Ф.Курас

ХРОМАТОГРАФІЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ПАРАБЕНІВ

Розроблено і валідовано нову методику визначення метил- та пропілпарабенів у сиропах медичного призначення різного складу з використанням методу оберненофазної хроматографії на ціано-пропілній нерухомій фазі. Хроматографічне розділення досягнуто із застосуванням суміші 0.1 %-ї ортофосфорної кислоти у воді і ацетонітрилу як рухомої фази, колонки Discovery Сyano і спектрофотометричної детекції при довжини хвилі 254 нм. Методика дозволяє використовувати в 4—6 разів менше органічного розчинника у рухомій фазі та проводити розділення за 8 хв. При здійсненні валідації перевірено лінійність, збіжність, правильність, специфічність. Методику успішно використано для визначення парабенів у 8 медичних сиропах.

ВСТУП. Парабени — ефіри *n*-гідроксibenзойної кислоти — знайшли широке застосування в фармацевтичній галузі як консерванти. Звичайно парабени використовують у продукції з підвищеним вмістом водної фази (сиropи, креми).

Визначення парабенів досить часто проводять за допомогою обернено-фазної високоефективної рідинної хроматографії з спектрофотометричним [1], електрохімічним [2] та флюориметричним [3] детекторами. В більшості методик застосовуються хроматографічні колонки з нерухомою фазою C18 або C8 [1—7]. За цих умов для аналізу беруть рухомі фази із високим вмістом органічного компонента (ацетонітрил, метиловий спирт чи їх суміші). Наприклад, для хроматографічного розділення парабенів на C18 знайшли застосування такі рухомі фази: 0.02 М фосфорна кислота—метанол (59:41) [2], метанол—фосфатний буфер, рН 2.5 (65:35) [3], метанол—ацетонітрил—вода (15:27:58) [5], вода—ацетонітрил (60:40), вода—метанол (40:60 або 50:50) [1, 6]. Як видно, всі вони містять від 40 до 65 % токсичного органічного розчинника. Спроба зменшення кількості органічного розчинника значно збільшує тривалість аналізу [4] або вимагає градієнтного режиму [7]. Час хроматографування за цих умов варіюється від 10 до 30 хв. Відомі методики визначення метил- та пропілпарабенів у косметичній продукції із застосуванням хроматографічного розділення на ціанопропілній колонці [8, 9]. Наприклад, методика [8] передбачає використання градієнтного елюювання аналітів метанолом у діапазоні

від 40 до 80 %. Відомим є і метод ізократичного елюювання метилпарабену з ціанопропілною колонки [9], проте в цьому випадку потрібна рухома фаза на основі суміші ацетонітрилу та тетрагідрофурану з добавкою 0.1 % трифтороцтової кислоти [9].

Отже, відомі методики хроматографічного визначення парабенів не є екобезпечними та експресними. Метою даного дослідження є розробка безградієнтної методики одночасного визначення парабенів у сиропах різного складу методом рідинної хроматографії, яка б характеризувалася суттєвим зниженням використання токсичного органічного розчинника та одночасним підвищенням експресності розділення. З цієї метою досліджено можливість застосування хроматографічної колонки з ціанопропілсилільною нерухомою фазою.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Використовували високоефективну хроматографічну систему Hewlett Packard 1100, обладнану чотирьохканальним градієнтним насосом, автосамплером та термостатом автосамплера, термостатом колонок та діодно-матричним детектором. Хроматограми записано і оброблено за допомогою програмного пакету Chemstation (A.08.03).

Застосовували стандартні речовини метил- та пропілпарабенів виробництва SJZ Chem. Co.Ltd, Китай, ацетонітрил (HPLC grade) — Sigma-Aldrich, ортофосфорну кислоту 85 % (p.a.) — Merck, Німеччина. Деіонізовану воду доочищували за допомогою системи мембранної фільтрації Milli-Q (Millipore, США).

Умови хроматографування були наступні-

ми. Нерухома фаза — колонка Discovery Cyano 250×4.6 з розміром часток 5 мкм (виробник Supelco), рухома фаза — суміш водного розчину фосфорної кислоти, концентрація якої змінювалася в діапазоні 0—0.1 %, та ацетонітрилу (співвідношення компонентів у ході розробки методики змінювали від 80:20 до 92:8). Швидкість потоку — 1.3 мл/хв, довжина хвилі детектування — 254 нм, об'єм інжекції — 10 мкл, термостатування колонки — за 30 °С.

Об'єктами хроматографічного розділення були медичні сиропи: кофанол (Наброс фарма, Індія); інстаріл (Аглоумед лтд, Індія); колдакт бронхо (Ранбаксі лабораторіз лімітед, Індія); цитал (Індокос ремедіз лімітед, Індія); флюколд сироп (Наброс фарма, Індія); алмагель (Балканфарма-троян АТ, Болгарія); хофітол (Лабораторія Роза-Фітофарма, Франція); кофлекс (Дже-ном біотек, Індія).

Оскільки обидва парабени не є водорозчинними сполуками, для приготування стандартних розчинів їх спочатку було розчинено в невеликій кількості органічного розчинника, доведено до мітки водою, а далі розбавлено до потрібної концентрації водою. Такий підхід дозволяє зменшити використання органічного розчинника на стадії приготування розчинів для хроматографічного розділення.

Для приготування вихідного розчину парабенів зважили 80 мг метилпарабену і 20 мг пропілпарабену в мірній колбі об'ємом 50 мл. Додали для розчинення 10 мл ацетонітрилу і довели до мітки водою.

Стандартний розчин парабенів для хроматографічного розділення готували наступним чином: 2.0 мл вихідного розчину парабенів перенесли в мірну колбу 50 мл і довели до мітки водою. Концентрація метилпарабену — 64, пропілпарабену — 16 мкг/мл.

З метою дослідження лінійності приготували 7 вихідних розчинів парабенів так, як описано вище. Для кожного з розчинів здійснили відповідне розведення, щоб отримати калібрувальні розчини 40, 60, 80, 100, 120, 140, 160 % від концентрації 64 мкг/мл для метилпарабену та 16 мкг/мл для пропілпарабену.

Сиропи медичного призначення є глюкозно-цукровими водними розчинами, тому вони легко розчиняються у воді. Для приготування розчинів зразків сиропів відповідну наважку

кожного сиропу розчинили в воді, щоб концентрація метилпарабену в розчині була 64, а пропілпарабену — 16 мкг/мл. Якщо співвідношення парабенів у сиропі відрізнялося від їх співвідношення в стандартному розчині (4:1), то готували два незалежних зразка з концентраціями парабенів такими, як в стандартному розчині.

Етапи валідації визначали, виходячи з того, що для фармацевтичних препаратів основні валідаційні характеристики встановлені Державною фармакопеею України [10]. Їх застосування на практиці було статистично обґрунтовано та детально проілюстровано на конкретних прикладах у ряді наукових робіт [11—13]. Як видно із вищевказаних джерел, специфічність, придатність хроматографічної системи, лінійність та діапазон використання, збіжність, правильність є обов'язковими для перевірки в ході валідації методики. Саме ці параметри були перевірені при валідації хроматографічної методики. Також показано придатність хроматографічної системи у відповідності до вимог, які є в літературі [10, 15].

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Для розробки методики застосовували колонку з ціано-пропільною фазою на силікагелі, з метильним ендкепінгом Discovery Cyano 250×4.6 мм, 5 мкм (загрузка вуглецю 4.5 %). Ця фаза є менш гідрофобною у порівнянні з октадецилсилільною або октилсилільною фазою. Як правило, слабше утримування аналіту на ціанопропілній фазі вимагає більш слабкої рухомої фази (в даному випадку це фаза з меншою кількістю органічного компоненту). За рахунок зменшення кількості органічного компоненту в рухомій фазі та додаткових механізмів утримування (окрім гідрофобної взаємодії, відбуваються π - π - та полярна взаємодії) селективність є альтернативною щодо C8 та C18 [14]. В якості органічного компоненту рухомої фази використовувався ацетонітрил, а в якості модифікатора водного компоненту — ортофосфорна кислота. В ході розробки методики було перевірено вплив концентрації ортофосфорної кислоти в рухомій фазі на ефективність хроматографічного розділення. Концентрація фосфорної кислоти у рухомій фазі змінювалася від 0 до 0.1 %. Подальше збільшення концентрації фосфорної кислоти є небажаним внаслідок можливого руйнування нерухомої фази. Для піку метилпарабену виявлено такі значення ефективності хроматографічної

Т а б л и ц я 1

Залежність кількості теоретичних тарілок для піку метилпарабену при збільшенні концентрації ортофосфornoї кислоти від 0 до 0.1 % у рухомій фазі (вміст ацетонітрилу у рухомій фазі — 10 %)

Концентрація H_3PO_4 , %	Кількість теоретичних тарілок
0	9621
0.0125	10243
0.0250	12792
0.05	14276
0.075	16531
0.10	17110

колонки (формула, за якою розрахована дана величина має вигляд: $N = 5.54(t_R/W_{1/2})^2$, де t_R — час утримування, а $W_{1/2}$ — половина ширини піку) в залежності від зміни концентрації фосфорної кислоти (табл. 1). При зміні концентрації ортофосфорної кислоти в даному діапазоні кількість теоретичних тарілок для піку метилпарабену збільшилася майже вдвічі. Для піку пропілпарабену спостерігається така ж закономірність, а значення близькі до аналогічних для метилпарабену.

Також було досліджено хроматографічне розділення парабенів з компонентами матриці на прикладі одного із сиропів, де розділення було критичним, в залежності від зміни співвідношення у рухомій фазі (0.1 %-й водний розчин фосфорної кислоти—ацетонітрил). На рис. 1, *a* показано зміни в якості хроматографічного розділення при використанні 20, 15 та 10 % органічного компоненту в рухомій фазі. Зокрема, на хроматограмі 1 та 2 можна побачити, що за цих умов повне розділення компонентів сиропу не відбувається, а на хроматограмі 3 всі піки відділені один від одного. Отже, зменшення кількості органічного компоненту до 10 % дозволило відділити обидва парабени від компонентів матриці. Щоб довести стійкість даного розділення до зміни у співвідношенні між компонентами рухомої фази, зразок було інжектровано ще у дві системи з вмістом органічного компоненту 8 та 12 %. Як видно з рис. 1, *б*, якість хроматографічного розділення є стійкою до такої зміни. Отже, при розробці методики оп-

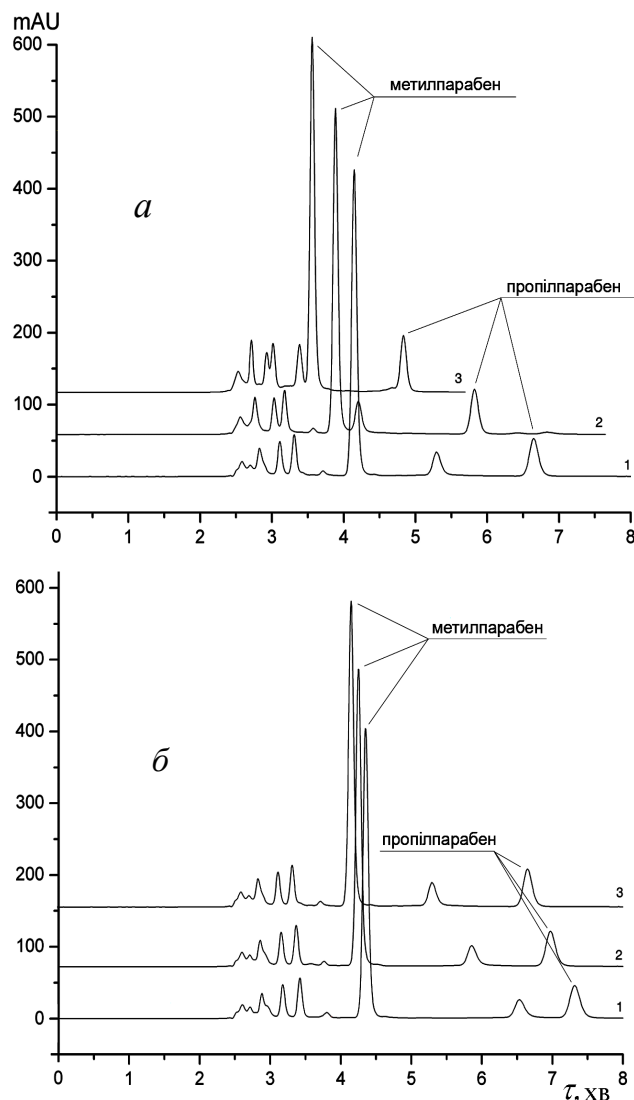


Рис. 1. Хроматограми: *a* — 0.1 % ортофосфорна кислота : ацетонітрил 90:10 (1), 85:15 (2), 80:20 (3); *б* — 92:8 (1), 90:10 (2), 88:12 (3).

тимальні результати хроматографічного розділення були отримані при використанні рухомої фази 0.1 %-ва фосфорна кислота—ацетонітрил у співвідношенні 90:10.

Перед початком процедури валідації треба впевнитися, що система і методика здатні давати прийнятні та відтворювані результати. Так, з боку відтворюваності площі піків система має забезпечувати значення RSD (відносне стандартне відхилення) не більше, ніж 1.0 % [15]. Симетрія піку має знаходитися в межах 0.8—1.5 [10],

а ефективність хроматографічної колонки повинна становити не менше 2000 теоретичних тарілок [15]. Відповідність хроматографічної системи вказаним вище критеріям визначалася шляхом шестикратного інжектування стандартного розчину з концентрацією від теоретичної 100 %. RSD площ піків метилпарабену шести інжекцій — 0.15 %, а для пропілпарабену — 0.24 %. Симетрія для піків метил- та пропілпарабенів — 1.33 та 1.21, а ефективність хроматографічної колонки — 17130 та 17000 відповідно.

Специфічність перевірялася шляхом інжекції в хроматографічну систему розчинів плацебо сиропів (плацебо були приготовані з тих речовин, які у кожному з сиропів можуть заважати визначенню внаслідок оптичного поглинання при довжині хвилі детекції, табл. 2). У плацебо відповідного сиропу входили речовини, напроти яких є позначка „+”, 4-гідроксибензойна кислота (продукт деградації парабенів) з концентрацією 60 мкг/мл, а також цукор в кількості, що дає 20 %-ву концентрацію в розчині, призначеному для хроматографічного розділення. Усього було приготовано сім плацебо різного складу, оскільки плацебо для сиропів 1 та 4 ма-

Т а б л и ц я 2

Наявність у сиропі речовин, які дають аналітичний сигнал в умовах визначення

Складник сиропу	Номер зразка сиропу *							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Бромгексин	–	+	–	–	–	–	–	–
Фенілефрін	–	+	+	–	–	–	–	–
Натрію бензоат	+	–	+	+	+	–	–	+
Хлорфеніраміну малеат	–	–	–	–	+	–	–	+
Гуайфенезин	–	–	+	–	–	–	–	–
Екстракт артишоку	–	–	–	–	–	–	+	–
Сальбутамол	–	+	–	–	–	–	–	–
Парацетамол	–	–	–	–	+	–	–	–
Аброксол	–	–	+	–	–	–	–	–
Кодеїн	–	–	–	–	–	–	–	+

* 1 – Кофанол, 2 – інстаріл, 3 – колдакт бронхо, 4 – цитал, 5 – флюколд сироп, 6 – алмагель, 7 – хофітол, 8 – кофекс; „+” — речовина використовувалася в приготуванні плацебо, „–” — не використовувалася.

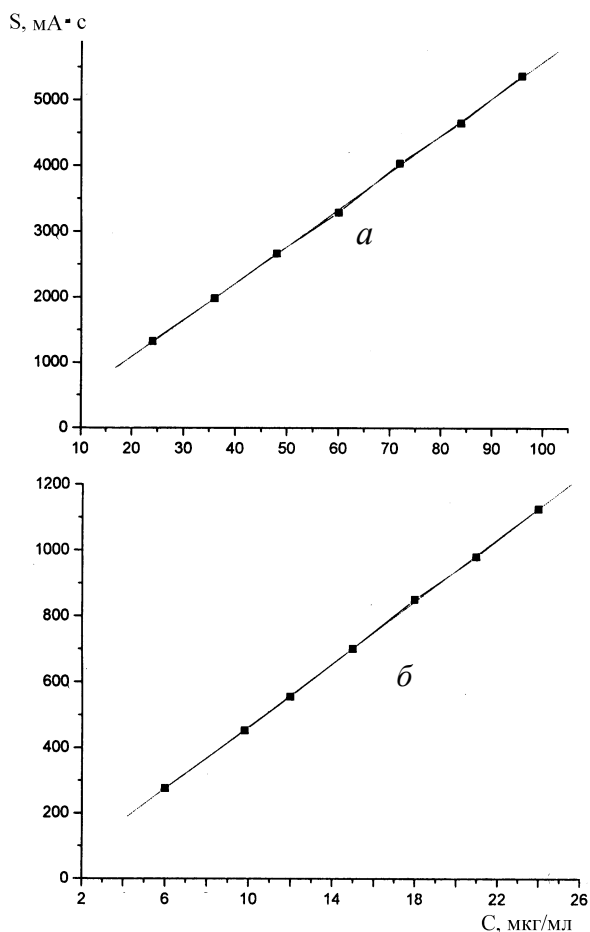


Рис. 2. Залежність площі піків метилпарабену (а) та пропілпарабену (б) від їх концентрації в розчині. Коefіцієнт лінійної кореляції R дорівнює 0.99985 (а) і 0.99992 (б).

ють однаковий склад. Перекривань піків плацебо і речовин, що визначалися, не виявлено. При використанні технічних можливостей діодноматричного детектора виявлено, що спектри в піках парабенів на хроматограмі розчину стандартних речовин ідентичні спектрам у піках, які відповідають парабенам на хроматограмах зразків сиропів.

Лінійність залежності площі піку для метилпарабену від його концентрації перевірялася в діапазоні 25.6–102.4, а для пропілпарабену — 6.4–25.6 мкг/мл. Для перевірки лінійності та діапазону застосування було приготовано 7 розчинів, що містили парабени в діапазоні концентрацій 40–160 % (з кроком 20 %), і для кожного розчину отримано по 3 хроматограми. За загальними

Т а б л и ц я 3

Результати аналізу досліджуваних сиропів

Сироп	Кількісний вміст, мг/5 мл	
	Метилпарабен	Пропілпарабен
Хофітол	5.1	2.6
Цитал	4.8	0.5
Флюколд сироп	6.3	0.4
Інстаріл	6.7	1.8
Кофанол	2.7	0.4
Кофекс	6.3	1.7
Колдакт	8.9	1.0
Алмагель	10.0	1.3

П р и м і т к а. Усі досліджувані сиропи відповідають специфікації виробника.

вимогами коефіцієнт лінійної кореляції R має бути більшим, ніж 0.999 [15]. Коефіцієнт лінійної кореляції для метилпарабену $R=0.99985$, а для пропілпарабену $R=0.99992$. Рівняння прямої, отримане для метилпарабену, має вигляд: $y = -24.8 + 55.8x$, а для пропілпарабену $y = -7.2 + 47.2x$. Межі кількісного визначення (QL) для метилпарабену та пропілпарабену, розраховані теоретично, становлять відповідно 4.9 та 0.9 мкг/мл, а межі детектування (DL) — 1.6 та 0.3 мкг/мл. Вказані межі розраховані згідно з формулами [15]:

$$QL = 10SD/S, \quad DL = 3.3SD/S,$$

де SD — стандартне відхилення значень y -інтерсепт; S — нахил калібрувальної кривої.

Графіки залежності значень площі аналітичного сигналу від концентрації в розчині відповідного аналіту наведені на рис. 2.

Збіжність виражає ступінь близькості (або розкиду) результатів для серії вимірів, виконаних за даною методикою на різних пробах одного і того ж самого однорідного зразка. Критерій прийнятності для повторюваності такий: RSD результатів кількісного визначення має бути меншим, ніж 2.0 % [15]. Для визначення придатності методу було проаналізовано 6 проб одного і того ж модельного зразка, що містив 100 % від теоретичного значення вмісту парабенів у діапазоні робочих концентрацій. Найбільше значення RSD для аналізованих сиропів — 1.4 %.

Правильність — це близькість отриманих ре-

зультатів до істинних. Критерій прийнятності значень правильності 100 ± 2 % [15]. Правильність перевірено на модельних зразках для трьох рівнів: 80, 100, 120 % від номінальної концентрації парабенів у стандартному розчині. Співвідношення введено/знайдено для досліджуваних сиропів знаходилося в діапазоні від 99.6 до 101.1 %.

Для дослідження стабільності розчинів приготувані розчини стандарту і зразку з теоретичною концентрацією 100 % інжектувалися в хроматографічну систему одразу після приготування та через кожні 6 год протягом однієї доби. RSD площ п'яти інжекцій не перевищило 0.3 % для обох речовин, що визначалися, а це означає, що розчини стандарту і зразку є стабільними протягом 24 год (RSD площ піків метилпарабену шести послідовних інжекцій — 0.15 %, а для пропілпарабену — 0.24 %).

За розробленою методикою було визначено кількісний вміст парабенів у досліджуваних сиропах. Результати представлені в табл. 3.

ВИСНОВКИ. Розроблена методика кількісного визначення парабенів у лікарських сиропах підтверджена тестами на специфічність, лінійність, правильність, збіжність. Методика дає змогу проводити визначення парабенів у присутності багатокомпонентної матриці і використовує в 4–6 раз менше органічного компонента в рухомій фазі та при пробопідготовці, що робить її екобезпечною. Процедура пробопідготовки не потребує екстракції, що дозволяє легко і зручно визначати обидва парабени і застосовувати методику для контролю вмісту зазначених консервантів у сиропах медичного призначення.

РЕЗЮМЕ. Разработана и валидирована новая методика определения метил- и пропилпарабенов в сиропах медицинского назначения разного состава методом обратно-фазовой хроматографии на циано-пропильной неподвижной фазе. Хроматографическое разделение достигнуто с применением смеси 0.1 %-й ортофосфорной кислоты в воде и ацетонитрила в качестве подвижной фазы, колонки Discovery Суано и спектрофотометрической детекции при длине волны 254 нм. Методика позволяет использовать в 4–6 раз меньше органического растворителя в подвижной фазе и проводить разделение за 8 мин. При проведении валидации проверены линейность, пригодность хроматографической системы, сходимость,

правильность, специфичность. Метод с успехом использован для определения парабонов в 8 сиропах медицинского назначения.

SUMMARY. A novel reversed-phase LC method using CN-propyl column has been developed and validated for the analysis of methylparaben and propylparaben in medical syrups of different composition. The chromatographic separation was achieved by HPLC using a mixture of 0.1 % orthophosphoric acid solution in water with acetonitrile as the mobile phase, a Discovery Cyano column and UV detection at 254 nm. The method was validated with respect to linearity, precision, accuracy, specificity. This method permits to use 4—6 times less of organic component in mobile phase and the separation has been carried out in 8 minutes. All the characteristics examined met the current recommendations for HPLC method validation. The method was successfully used for determining both compounds in 8 medical syrups of different composition.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Seong Ho Kang, Hasuck Kim* // J. Pharm. Biomed. Andl. -1997. -**15**, № 9–10. -P. 1359–1364.
2. *Qunlin Zhang, Mei Lian, Lijuan Liu, Hua Cui* // Anal. Chim. Acta. -2005. -**537**, № 1–2. -P. 31–39.

3. *Hajkova R., Solich P.* // Ibid. -2002. -**467**, № 1–2. -P. 91–96.
4. *Kreuz D.M., Howard A.L., Ip D.* // J. Pharm. Biomed. Andl. -1999. -**19**, № 5. -P. 725–735.
5. *Hajkova R., Solich P.* // Ibid. -2003. -**32**, № 4–5. -P. 921–927.
6. *Ali M.Sh., Chaudhary R.S., Takiuddin M.A.* // Drug Development and Industrial Pharmacy. -1999. -**25**, № 10. -P. 1143–1147.
7. *Kokolets M.X., Kafkala S., Tsiaganis M.* // J. Pharm. Biomed. Andl. -2005. -**38**, № 4. -P. 763–767.
8. *Sottofatti E., Anzaldi M., Balbi A., Tonello G.* // Ibid. -1998. -**18**, № 1–2. -P. 213–217.
9. *Ma M., Lee T., Kwong E.* // J. Pharm. Sci. -2002. -**91**, № 7. -P. 1715–1723.
10. *Державна фармакопея України. Доп. 3.* -Харків, 2009. -С. 37.
11. *Гризодуб А.И., Леонтьев Д.А., Денисенко Н.В., Подпужников Ю.В.* // Фармаком. -2004. -№ 3. -С. 3–17.
12. *Гризодуб А.И., Леонтьев Д.А., Доценко Т.Н., Загорий В.А.* // Там же. -2005. -№ 2–3. -С. 78–94.
13. *Гризодуб А.И.* // Там же. -2006. -№ 4. -С. 35–44.
14. *Marchand D.H., Croes K., Dolan J.W., Snyder L.R.* // J. Chromatogr. A. -2005. -**1062**. -P. 57–64.
15. *Shabir G.A.* // Ibid. -2003. -**987**. -P. 57–66.

Київський національний університет
ім. Тараса Шевченка
ДП Центральна лабораторія з аналізу якості
лікарських засобів і медичної продукції, Київ

Надійшла 03.09.2012

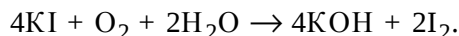
УДК 543.5+546.15

О.М.Трохименко

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ЙОДАТУ ЗА ЙОГО РЕАКЦІЄЮ З ЙОДИДОМ У ЙОДОВАНИЙ СОЛІ

Для встановлення однорідності розподілу йодату(V) калію в комерційних зразках йодованої кухонної солі оптимізовано просту і чутливу спектрофотометричну методику визначення йодату(V), що ґрунтується на фотометруванні при 350 нм водного розчину трийодиду I_3^- , утвореного в результаті перебігу окисно-відновної реакції між йодатом(V) і йодидом у кислому середовищі. Визначення запропоновано здійснювати у фосфорнокислих розчинах для маскування феруму(III). Оптимізована методика є придатною для знаходження середнього вмісту йодату калію в комерційних зразках солі з наважки 20 г, а також перевірки гомогенності його розподілу при аналізі проб масою 0.2 г.

ВСТУП. Для попередження ендемічного зобу йодування кухонної солі є звичною практикою. З цієї метою ВООЗ рекомендує додавати 10 мг цього елемента на 1 кг столової солі. У деяких країнах світу, у тому числі в Україні [1], ця процедура законодавчо є обов'язковою. У Канаді і США для йодування використовується йодид калію, в Україні, як і у більшості інших країн, особливо з жарким і вологим кліматом, — йодат(V) калію. У США рівень йодування становить 100, у Німеччині — 25, а у Швейцарії — лише 5 мг йоду на кг солі. В Україні цей рівень складає 40 мг йоду на кг солі або в перерахунку на йодат(V) калію 67 мг/кг. Йодид калію (KI) є менш стійкою речовиною порівняно з йодатом(V) калію (KIO_3) і може частково втрачатися при тривалому зберіганні комерційного продукту внаслідок його окиснення киснем повітря до легкого елементного йоду (I_2), особливо у присутності вологи та під дією прямих сонячних променів:



Слід зазначити, що організмом людини йод засвоюється лише у формі йодиду (I^-) [2]. Отже, в процесі приготування їжі або в кишковому тракту окисник йодат (IO_3^-) мусить відновитися саме до йодиду, а не до проміжної форми I_2 , руйнуючи при цьому еквівалентну кількість відновників, у тому числі й вітамінів (аскорбінова кислота). Крім того, у літературі є дані про токсичність оксогоалогенатів [3, 4]. Ендокринологи наголошують [5], що перед споживанням продуктів, фортифікованих (збагачених) йодом, у тому числі йодованої кухонної солі, необхідно по-

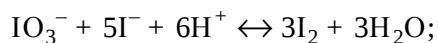
передньо визначити рівень екскреції йоду з уриною, що є показником забезпеченості організму цим мікроелементом. При подоланні йододефіциту споживачеві необхідно брати до уваги відмінності у метаболізмі йоду, що входить до складу органічних сполук продуктів харчування (морські водорості та риба, молоко та інші продукти тваринного походження) та йоду у формі неорганічних сполук (йодид чи йодат). Адже організм людини здатен контролювати кількість йоду, що засвоюється ним з органічних сполук (надлишок виводиться у кишечник і евакуюється). Знешкодити надмірне надходження йоду у формі неорганічних сполук організм людини не в змозі, що може спричинити токсичну дію надлишку неорганічного йоду на низку внутрішніх органів людини. Наразі запропонований в Україні препарат (KIO_3) для йодування солі є в 10 разів токсичнішим за той, що використовувався раніше (KI). Йодат калію є стійкішим до дії вологи і сонячних променів порівняно з йодидом калію, тому для йодування кухонної солі він має переваги для виробника, а не для споживача.

Зазначимо, що існує технологічна проблема гомогенного розподілу грамових кількостей сполук йоду в тонажних кількостях продукту, що йодується, і вона є вельми важливою для споживача.

У нормативному документі [6] методика визначення йоду у складі йодату калію ґрунтується на перетворенні аналіту в йод у сірчано-кислому середовищі у присутності надміру йодиду калію та фотометричному визначенні йо-

ду, що виділився, у формі йод-крохмального комплексу. Методика [6, п. 2.11] має, на наш погляд, такі недоліки: 1) для визначення вмісту йоду відбирають аликвоту розчину, приготовленого з 10—50 г зразка, що не дозволяє визначити гомогенність комерційного продукту за йодом; 2) при побудові градувальних графіків і визначенні використовують розчини з загальним об'ємом 100 см³, що приводить до значних витрат реагентів і збільшує трудомісткість аналізу; 3) вимірювання вмісту йоду ґрунтується на фотометруванні синього забарвлення йод-крохмального комплексу ($\lambda_{\max}$ = 580—595 нм). Ця методика є чутливою, але недостатньо точною. Це зумовлено тим, що крохмаль не є індивідуальною речовиною, а являє собою суміш амілози і амілопектину та інших природних полімерів, співвідношення між якими залежить від походження крохмалю. Клатрат йоду з амілозою має синьо-фіалкове ($\lambda_{\max}$ = 620—680 нм), а з амілопектином — червоно-фіалкове забарвлення ($\lambda_{\max}$ = 520—555 нм). Оптичні характеристики йод-крохмального комплексу залежать також від природи наявних супутніх компонентів у розчині, зокрема, хлорид-іона; 4) наявність у комерційному продукті феруму(III) (залежно від гатунку продукту від 0.005 до 0.040 % мас. у перерахунку на Fe₂O₃ [6, 7]) та додавання до нього, як антизлежувача, трьохводного гексаціаноферату(II) калію (до 0.001 % мас. [6, 7]) у присутності атмосферного кисню в умовах визначення викликає редокс-реакцію між йодидом і ферумом(III), що може привести до помилкових результатів аналізу.

Нормативний титриметричний метод [8, п. 4] визначення вмісту йоду в кухонній солі є недостатньо чутливим для контролю гомогенності розподілу йодвмісних сполук у комерційному продукті, оскільки потребує наважки зразка масою 20—50 г. Вимірювання середнього вмісту йодату(V) калію в йодованій кухонній солі рекомендується здійснювати титруванням йоду 5·10⁻³ М розчином тіосульфату натрію, що виділяється при взаємодії йодату(V) в сірчано-кислому середовищі з надміром доданого йодиду:



Необхідно зазначити тут, що визначення йоду у формі йодиду в роботі [8, п. 3] помилко-

во названо перманганатним методом, хоча насправді це є титриметричним методом, як і в п. 4, лише для переведення йоду з форми йодиду у форму йодату(V) у п. 3 використано манганат(VII) калію.

Підвищення чутливості та вибіркової визначення йоду досягається концентруванням методами рідинної [9] чи твердофазної екстракції [10]. Визначення здійснюють фотометруванням аналіту в органічному розчині чи на поверхні сорбенту. Описано також низку інших методів визначення йоду: хроматографічні [11—15], атомно-абсорбційні [16], електрохімічні [17, 18] та кінетичні спектрофотометричні методи на основі церій(IV)-арсенітної [19—22] та ферум(III)-нітрито-тіоціанатної [23—26] реакцій, що каталізуються йодом у формі йодиду.

Однак не всі згадані методики відповідають вимогам рутинного аналізу у разі великого потоку зразків, оскільки одні з них є трудомісткими, інші потребують складного апаратурного оформлення, кваліфікованого персоналу чи є недостатньо точними, хоча й чутливими [27, 28]. З огляду на це та з метою визначення гомогенності розподілу йодату(V) калію в комерційних зразках йодованої солі у даній роботі оптимізовано просту і чутливу спектрофотометричну методику визначення йодату(V), що ґрунтується на фотометруванні водного розчину трийодиду I₃⁻, утвореного в результаті перебігу окисно-відновної реакції між йодатом(V) і йодидом у кислому середовищі. Визначення запропоновано здійснювати у фосфорнокислих розчинах для маскування феруму(III).

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Усі реагенти (NaCl, KIO₃, KI, NaOH, Na₂S₂O₃, ортофосфорна кислота, інші мінеральні кислоти) були марок х.ч. чи ч.д.а., крохмаль — водорозчинний. У роботі використано також зразки комерційної кухонної солі низки виробників. Стандарти та робочі розчини реагентів готували на дистильованій воді за загальноприйнятими методиками. Крім того, в роботі використано такі розчини: фоновий розчин хлориду натрію (розчиняють 10.00 г NaCl у воді і розбавляють водою до 100 см³); розчин I кухонної солі для перевірки гомогенності комерційного продукту за йодом (1.0000 г зразка кухонної солі розчиняють у воді і доводять об'єм розчину до 10 см³); розчин II кухонної солі для визначення серед-

нього вмісту йоду у комерційному продукті (100.0000 г зразка кухонної солі розчиняють у воді і розбавляють до загального об'єму 500 см³); розчин порівняння І (до 2.0 см³ фоновому розчину хлориду натрію додають 1.0 см³ 1 М розчину ортофосфornoї кислоти і розбавляють до загального об'єму 10 см³); розчин порівняння ІІ (до 4—7 см³ розчину І кухонної солі чи розчину ІІ кухонної солі додають 1 см³ 1 М розчину ортофосфornoї кислоти і розбавляють водою до загального об'єму 10 см³).

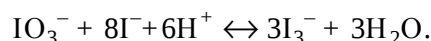
Вимірювання оптичної густини розчинів здійснювали на спектрофотометрі СФ-24 в 1 см кварцевих кюветах (λ 288 нм чи 352 нм) за кімнатної температури (295 К).

Градувальний графік будували наступним чином. До шести мірних колбочок (градувальних пробірок) на 10 см³ вносили 1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0, 6.0 см³ розчину йодату, що містить 1.5 мкг І/см³, і у кожен колбочку додавали по 1 см³ 0.2 М розчину йодиду калію, 2.0 см³ фоновому розчину хлориду натрію і 1 см³ 1 М ортофосфornoї кислоти. Вміст колбочок доводили водою до риски, закривали, перемішували і вимірювали оптичну густину одержаних розчинів відносно розчину порівняння І.

Для спектрофотометричного визначення вмісту йодату(V) в зразку кухонної солі у мірну колбочку (градувальну пробірку) на 10 см³ додавали від 4 до 7 см³ розчину І кухонної солі або 0.2000 г сухого зразка солі (щоб перевірити її гомогенність за йодом) чи розчину ІІ кухонної солі (для встановлення середнього вмісту йоду), 1 см³ 0.2 М розчину йодиду калію і 1 см³ 1 М ортофосфornoї кислоти, доводили водою до риски, закривали, перемішували. Поглинання одержаного розчину вимірювали відносно розчину порівняння ІІ. Вміст йоду в зразку кухонної солі розраховували за градувальним графіком.

У разі оптимізованої методики титриметричного визначення йодату, як і стандартної методики [8], для аналізу використовували 20 г солі, що розчиняли у 80 см³ води. Розчин солі обробляли 10 см³ 0.2 М розчину йодиду калію і 10 см³ 1 М розчину ортофосфornoї кислоти. Виділений йод титрували 0.005 М розчином тіосульфату з додаванням перед досягненням точки еквівалентності 1 см³ 1 %-го розчину крохмалю як індикатора.

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Хімічна реакція між йодатом і йодидом у кислому середовищі є помножувальною, оскільки з одного моля йодату утворюються три моля елементного йоду, що з надміром йодиду формує комплекс з переносом заряду складу I_3^- :



Електронний спектр I_3^- у згаданих умовах (рис. 1) характеризується двома максимумами світлопоглинання при 290 (молярний коефіцієнт світлопоглинання $\epsilon = 38970$ дм³/моль·см) і 350 нм ($\epsilon = 25750$ дм³/моль·см) з мінімумом при 320 нм, що є суперпозицією $\lambda_{\max}$ йодиду (226 нм) і $\lambda_{\max}$ елементного йоду (460 нм). Хоча максимум світлопоглинання, що спостерігається при 290 нм, характеризується більшим значенням ϵ , у практиці аналізу, зазвичай, здійснюють вимірювання при 350 нм, з огляду на менше значення оптичної густини холостих проб. Так діють, зокрема, при визначенні окисників за їх реакцією з йодидом.

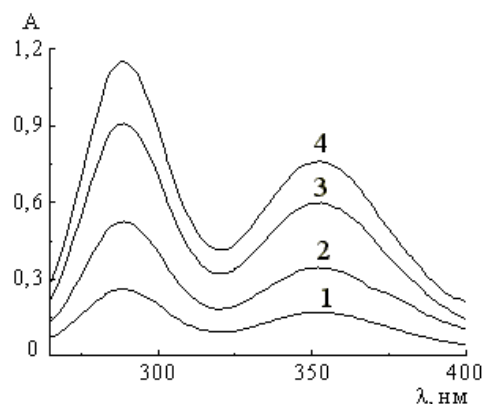


Рис. 1. Електронні спектри поглинання трийодиду у середовищі 0.1 М ортофосфornoї кислоти. $C_{KI}=0.02$ М; $C_{IO_3^-} \cdot 10^{-5}$, М: 1 — 0.19; 2 — 0.41; 3 — 0.75; 4 — 0.97.

Дослідження впливу концентрації йодиду на перебіг йодат(V)-йодидної реакції показало (рис. 2), що оптична густина розчинів набуває постійного значення в середовищі 0.01—0.025 М йодиду при концентрації йодату $8 \cdot 10^{-6}$ М і нижче, тобто при 1250-кратному мольному надмірі йодиду. При розробці методики визначення йодату і побудові градувального графіка використано 0.02 М середовище за йодидом калію.

Встановлено (рис. 3), що присутність у розчинах хлорид-йонів дещо послаблює світлопоглинання трийодидного комплексу при 350 нм,

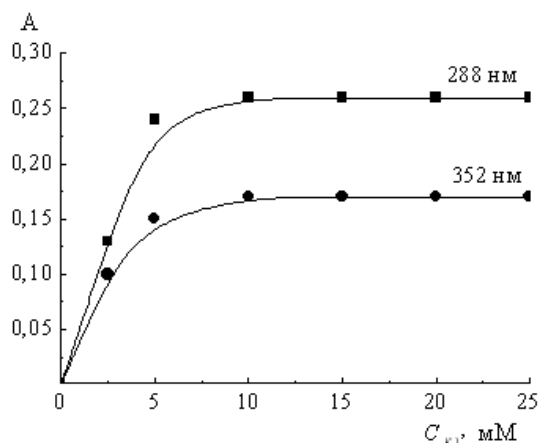


Рис. 2. Залежність оптичної густини розчинів від концентрації йодиду калію у середовищі 0.1 М ортофосфорної кислоти. $C_{IO_3^-} = 1.5 \text{ мг/дм}^3$ ($0.70 \cdot 10^{-5} \text{ М}$).

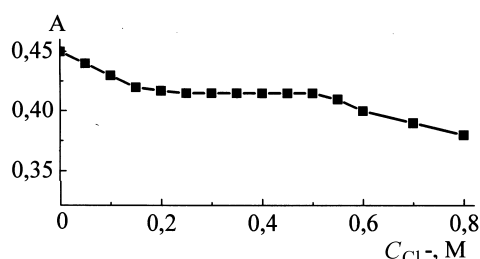


Рис. 3. Вплив концентрації хлорид-іонів на оптичну густину розчину трийодиду. $C_{IO_3^-} = 1.75 \cdot 10^{-5} \text{ М}$; $C_{KI} = 0.02 \text{ М}$; $C_{H_3PO_4} = 0.1 \text{ М}$; $l = 1 \text{ см}$; $\lambda = 350 \text{ нм}$.

ймовірно, внаслідок часткового утворення комплексів складу $Cl \cdot I_2$ з нижчим значенням ϵ порівняно з $\epsilon_{I_3^-}$. Проте цей вплив є постійним у середовищі 0.18—0.50 М хлориду натрію, а отже, включає обрану нами концентрацію хлориду натрію (0.2 г в 10 см^3 розчину) при розробці методики і побудові градувального графіка.

Природа аніону мінеральної кислоти при підкисленні йодат(V)-йодидних розчинів практично не впливає на світлопоглинання трийодидного комплексу. Перевагою використання ортофосфорної кислоти порівняно з іншими мінеральними кислотами у даному разі є те, що ортофосфат-іон здатен до комплексоутворення з Fe(III), а отже, до його маскування та попередження окиснення катіоном цього металу йодиду до йоду у разі присутності його мікрокількостей у зразках кухонної солі.

Нами проаналізовано на вміст йоду у формі йодату(V) 10 зразків столової солі вітчизняних

та зарубіжних виробників, у тому числі морської, наявних у торговельній мережі. Зразки відрізнялися за способом одержання, гатунком, видом (з добавками та без них) та крупністю. Встановлено, що виварна та сіль третього помелу характеризуються найгомогеннішим розподілом йоду в них. Стосовно середнього вмісту йоду в комерційних зразках необхідно відмітити, що згідно з роботою [7] масова частка йоду в їх складі повинна бути $(40 \pm 15) \cdot 10^{-4} \%$, і за методикою [8] визначають масову частку саме йоду у відсотках. Однак на упаковці низка виробників декларує вміст йодату (йодована екстра вакуумна "Слов'янська" в паперовій упаковці 1.5 кг, задекларовано вміст йодату $(40 \pm 15) \cdot 10^{-4} \%$) або йодату калію (йодована кухонна кам'яна "Артемсіль" в паперовій упаковці 1.5 кг, задекларовано вміст йодату калію $(40 \pm 15) \cdot 10^{-4} \%$), що в перерахунку на йод становить $\sim 29 \cdot 10^{-4}$ та $\sim 24 \cdot 10^{-4} \%$ відповідно. У комерційних зразках морської солі (наприклад, морська йодована харчова натуральна дрібна "Salute di mare" в поліпропіленовій упаковці 0.6 кг) не вказано форму йоду, а задекларовано вміст загального йоду. Отже, виробникам необхідно декларувати вміст йоду, а не йодату чи йодату калію і додатково вказувати форму йоду (йодат калію, йодид калію, органічний йод), якою фортифікується продукт.

У таблиці наведено результати визначення середнього вмісту йоду за пропонованою та стандартною методиками і гомогенності його розподілу за пропонованою спектрофотометричною методикою в двох зразках солі кухонної, що випускається в Україні. Сіль I є продуктом вищого гатунку і містить добавки (оксид кремнію і силікат кальцію) для зменшення гігроскопічності. При розчиненні її у воді утворюється каламутний розчин, вплив каламуті на спектрофотометричні вимірювання компенсували вимірюванням аналітичного сигналу відносно холостої проби (розчин порівняння II). Зазначимо, що при фільтруванні розчинів солі одержували практично такі ж значення оптичної густини, як і у разі нефільтрованих розчинів. Сіль II у формі крупних кристалів є менш рафінованим продуктом порівняно з сіллю I та не містить нерозчинних у воді добавок. Для визначення йодату(V) за менш чутливою оптимізованою титриметричною методикою готували 500 см^3 розчинів з вмістом солі 200 г/дм^3 , відбирали аліквоти по 50 см^3

Т а б л и ц я

Результати визначення йоду в зразках комерційної кухонної солі за запропонованою спектрофотометричною (СФ) та оптимізованою стандартною титриметричною (ТТ) [8] методиками

Сіль (задекларовано)	Знайдено йоду $\cdot 10^4$, % за СФ методикою ($\lambda = 350$ нм)		Знайдено йоду $\cdot 10^4$, % за ТТ методикою**
	Гомогенність проб за йодом*	Середній вміст йоду**	
Зразок I (задекларовано йодату калію (40 ± 15) $\cdot 10^{-4}$ %)	30.5	30.5 ± 3.00	30 ± 5.0
	30.7		
	31.3		
	33.3		
	35.8		
Зразок II (задекларовано йодату (40 ± 15) $\cdot 10^{-4}$ %)	30.8	50.0 ± 2.10	50 ± 5.0
	38.0		
	40.8		
	45.5		
	50.3		

* П'ять окремих наважок кожної проби (0.2000 ± 0.0002) г; ** аліквоти розчинів з однієї наважки кожної проби (100.0000 ± 0.0002) г, $n=5$, $P=0.95$.

цих розчинів і титрували їх тіосульфатом. Зазвичай визначення середнього вмісту йодату проводять з 20—50 г солі. Спостерігали задовільну відповідність між результатами аналізу, одержаними спектрофотометричною і титриметричною методиками, та вищу точність результатів у разі першої методики (таблиця).

Примітно, що розподіл йоду в досліджених зразках виявився в межах задекларованого вмісту йоду. Так, результати визначення йоду в 0.2000 г випадкових наважок зразків характеризувалися відносним стандартним відхиленням 3.5 % для солі I і 15 % — для солі II. Очевидно, сіль I є більш гомогенною за розподілом йоду завдяки додатковому процесу перемелювання, що поліпшує рівномірність розподілу йодату (V) калію в продукті. Підкреслимо, що визначення вмісту йоду за титриметричною методикою потребує не менше 20 г проби, а отже, не дозволяє визначити рівномірність розподілу йоду у комерційному продукті.

ВИСНОВКИ. Оптимізована методика спектрофотометричного визначення йоду у формі йодату(V) калію у фосфорнокислому середовищі у

формі трийодиду при $\lambda_{\max} = 350$ нм є придатною для визначення у присутності Fe(III) йодату(V) калію та гомогенності його розподілу в комерційному продукті йодованої кухонної солі на відміну від даних робіт [7, 8], оскільки потребує невеликої наважки проби (0.1—0.2 г). Результати визначення середнього вмісту йоду в йодованій кухонній солі запропонованою спектрофотометричною та оптимізованою стандартною титриметричною методиками задовільно співпадають між собою. Зазвичай виробники контролюють масову частку йоду у комерційному продукті, але, на жаль, декларують масовий вміст йодату(V) чи йодату(V) калію, тобто масовий вміст форми йоду чи сполуки йоду, якою фортифікують продукт, а не масовий вміст форми аналіту, що визначають.

РЕЗЮМЕ. Для установлення однородності распределения иодата(V) калия в коммерческих образцах иодированной кухонной соли оптимизирована простая и чувствительная спектрофотометрическая методика определения иодата(V), основывающаяся на фотометрировании при 350 нм водного раствора трииодида I_3^- , образующегося в результате протекания окислительно-восстановительной реакции между иодатом (V) и иодидом в кислой среде. Определение предложено осуществлять в фосфорнокислых растворах для маскирования железа(III). Оптимизированная методика является пригодной для нахождения среднего содержания иодата калия в коммерческих образцах соли из навески 20 г, а также проверки равномерности его распределения при анализе пробы массой 0.2 г.

SUMMARY. To determine the uniformity of distribution of the iodate(V) of potassium in commercial samples of iodized table salt is optimized a simple and sensitive spectrophotometric method for determining iodate(V), based on photometry at 350 nm in aqueous triiodide I_3^- formed as a result of oxidation-reduction reaction between iodate (V) and iodide in acidic medium. Determination of phosphate in the proposed implement solutions for masking iron(III). The optimized method is suitable for determining the average content of potassium iodate in commercial samples of salt from 20 g of sample and test the uniformity of its distribution in the analysis of samples weighing 0.2 g.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Постанова* Кабінету Міністрів України від 26 вересня 2002 р. № 1418 “Про затвердження Державної програми профілактики йодної недостатності у населення на 2002–2005 роки”, Київ.
2. *Сухинина С.Ю., Бондарев Г.И., Позняковский В.М.* // Вопросы питания.-1995. -№ 3. -С. 12–15.
3. *Chipman J.K., Davies J.E., Parsons J.L. et al.* //Toxicology. -126, № 2. -Р. 93–102.
4. *Cadenas S., Barja G.* // Free Radical Biology Medicine. -1999. -26, № 11–12. -Р. 1531–1537.
5. *Bakavoli M., Bagherzadeh G., Vaseghifar M. et al.* // Euror. J. Medicinal Chem. -2010. -45, № 2. -Р. 647–650.
6. *ГОСТ 13685-84* “Соль поваренная пищевая. Методы испытаний. -М.: Госстандарт, 1985.
7. *ДСТУ 3583-97 (ГОСТ 13830-97)*. Соль поваренная пищевая. Общие технические условия. Сіль кухонна. Загальні технічні умови. -Київ: Держстандарт України, 2000.
8. *ДСТУ 4886.9:2007*. Національний стандарт України. Сіль кухонна. Визначення вмісту йоду. -Київ: Держстандарт України, 2009. -С. 63–67.
9. *Марченко З., Бальцезжак М.* Методы спектрофотометрии в УФ и видимой областях в неорганическом анализе. -М.: Лаборатория знаний, 2007.
10. *Трохименко А.Ю., Запорожець О.А.* // Вісн. Львів. націон. ун-ту ім. Івана Франка. Сер. хім. -2012. -53. -С. 185–191.
11. *Schwehr K.A., Santschi P.H.* // Anal. Chim. Acta. -2003. -482, № 1. -Р. 59–71.
12. *Zein R., Munaf E., Takeuchi T., Miwa T.* // Ibid. -1996. -3. -Р. 261–266.
13. *Kumar S.D., Maiti B., Mathur P.K.* // Talanta. -2000. -53, № 4. -Р. 701–705.
14. *Kazuaki I.* // J. Chromatography A. -1999. -830, № 1. -Р. 211–217.
15. *Mishra S., Singh V., Jain A., Verma K.K.* // Analyst. -2000. -125, № 3. -Р. 459–464.
16. *Сухан В.В., Трохименко О.М., Зайцев В.Н.* // Химия и технол. воды. -2010. -32, № 2. -С. 144–163.
17. *Parham H., Zargar B.* // Anal. Chim. Acta. -2002. -464, № 1. -Р. 115–122.
18. *Wu X., Lu G., Zhang X., Yao X.* // Anal. Let. -2001. -34, № 7. -Р. 1205–1214.
19. *Трохименко О.М., Зайцев В.Н.* // Журн. аналит. химии. -2004. -59, № 5. -С. 491–494.
20. *Зайцев В.М., Трохименко О.М., Писарева Н.Є.* // Укр. хім. журн. -2006. -72, № 1. -С. 26–29.
21. *Трохименко О.М., Зайцев В.М.* // Методы и объекты хим. анализа. -2009. -4, № 1.-С. 4–10.
22. *ДСТУ 4816:2007*. Продукти харчові. Методи визначення загального йоду. -Київ: Держстандарт України, 2009.
23. *Мохон R.E.D., Dixon E.J.* // Analyst. -1980. -105. -Р. 344–352.
24. *Perring L., Basic-Dvorzak M., Andrey D.* // Ibid. -2001. -126. -Р. 985–988.
25. *Мохон R.E.* // Ibid. -1984. -109. -Р. 425–430.
26. *Трохименко О.М., Зайцев В.М., Бойченко Д.С.* // Укр. хім. журн. -2012. -78, № 4. -С. 158–161.
27. *Зайцев В.М., Трохименко О.М., Писарев Є.О.* // Вісн. Київ. націон. ун-ту ім. Тараса Шевченка. Хімія. -2009. -47. -С. 13–16.
28. *Silva R.L., Oliveira A.F. de, Neves E.A.* // J. Braz. Chem. Soc. -1998. -9, № 2. -Р. 171–175.

Київський національний університет
ім. Тараса Шевченка

Надійшла 05.07.2012

УДК 547.833.3

І.В.Дяченко, М.В.Вовк

СИНТЕЗ НОВИХ ПОЛІФУНКЦІОНАЛЬНИХ ПОХІДНИХ 2,3,5,6,7,8-ГЕКСАГІДРОІЗОХІНОЛІНУ

Реакцією нуклеофільного вінільного заміщення ($S_N\text{Vin}$) 2-ацил-1-(N-морфолініл)циклогексенів С–Н-кислотами синтезовано нові поліфункціональні похідні 2,3,5,6,7,8-гексагідроізохіноліну.

ВСТУП. Похідні 2,3,5,6,7,8-гексагідроізохіноліну належать до гетероциклічної системи із вираженим комплексом біологічної дії. Серед них виявлені антагоністи допамінових [1] і калієвих [2] рецепторів, інгібітори цитомегаловірусів [3] і зворотної транскриптази ВІЛ-1 [4], а також протипухлинні [5] та антимікробні препарати [6].

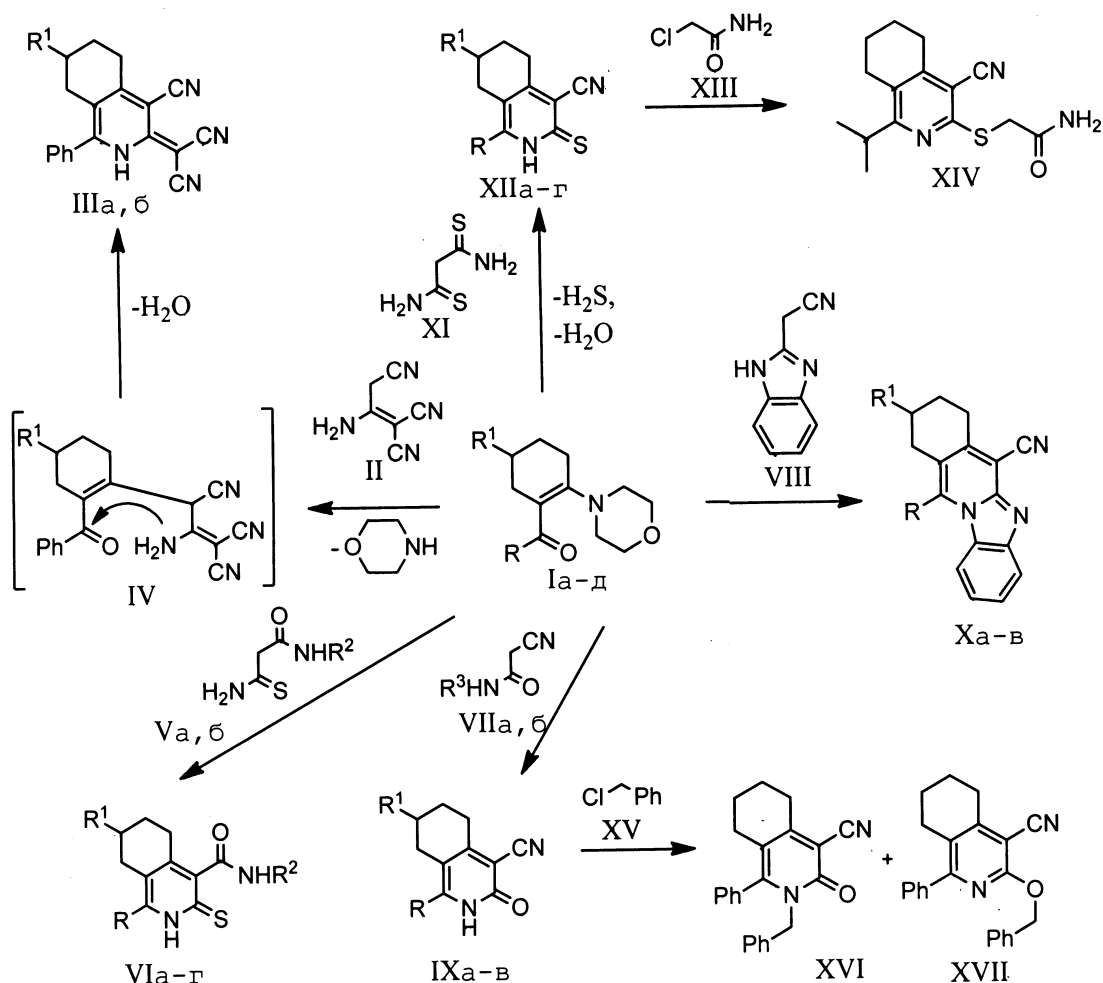
Переважає більшість методів синтезу цього типу сполук базується на аелюванні піридинового ядра до циклогексанового кільця з використанням внутрішньомолекулярних конденсацій: дитіоацеталу циклогексан-2-ону із літєвою сіллю ацетонітрилу [7], 2-ацил-(1-піперидиніл)циклогексену з малонітрилом або ціано(тіо)ацетамідами [8], 2-ацилциклогексанону з ціанотіоацетамідом [9, 10], циклогексиліденціанотіоацетаміду з арилметиліденмалонітрилами [11], етил 2-оксоциклогексанкарбоксилату з ціанотіоацетамідом [12], циклогексиліденмалонітрилу з арилізотіоціанатами [13], 1-(N-піролідиніл)циклогексену із заміщеними 1,2,4-триазинами [14]. Описаний також і спосіб побудови циклогексанового фрагмента до піридинового ядра взаємодією 2,4-диметил-2-тіоксо-1,2-дигідропіридин-3-карбонітрилу з тетраціаноетиленом [15]. При цьому в силу практичної значимості гексагідроізохінолінів не втрачає актуальності пошук нових варіантів одержання раніше невідомих поліфункціональних представників такого типу сполук.

ЕКСПЕРИМЕНТ ТА ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Предметом нашого дослідження стало розроблення методу синтезу нових частково гідрованих ізохінолінів, які містять у положеннях 2 та 3 схильний до подальшої модифікації функціональний замісник. В його основі лежить реакція нуклеофільного вінільного заміщення ($S_N\text{Vin}$) [16–19] 2-ацил-1-(N-морфолініл)циклогексенів (I а–д) метиленактивними

сполуками.

Встановлено, що взаємодія похідних циклогексену (I г, д) з димером малонітрилу (II) в абсолютному етанолі при 20 °С приводить до заміщених 2,3,5,6,7,8-гексагідроізохінолінів (III а, б) з виходом 80–87 %. Найвірогідніше, що схема реакції включає первинне утворення проміжного продукту нуклеофільного вінільного заміщення (IV), циклізація якого здійснюється за рахунок внутрішньомолекулярної атаки енаміногрупи на бензоїльний фрагмент. Використання в такого роду конденсації в ролі С–Н-кислот монотіодіамідів малонової кислоти (V а, б) має своїм наслідком утворення 3-тіоксо-2,3,5,6,7,8-гексагідроізохінолін-4-карбоксамідів (VI а–г), ймовірно, за такою ж самою схемою. Подібні закономірності хімічної поведінки характерні і для ціаноацетамідів (VII а, б) та 2-(1H-бензо[d]імідазол-2-іл)ацетонітрилу (VIII), які утворюють відповідні 3-оксо-2,3,5,6,7,8-гексагідроізохінолін-4-карбонітрили (IX а–в) та 7,8,9,10-тетрагідро-бензо[4,5]імідазол[1,2-b]ізохінолін-6-карбонітрили (X а–в). Натомість, дитіомалондіамід (XI) у реакції з енамінокетонами (I а–в) в однотипних умовах відщеплює сірководень, що приводить до 2-тіоксо-2,3,5,6,7,8-гексагідроізохінолін-4-карбонітрилів (XII а–г).

Будова всіх синтезованих сполук не суперечить результатам вимірів їх спектральних параметрів, а також узгоджується із типовими хімічними перетвореннями. Зокрема, взаємодією ізохінолінтіону XII б з хлорацетамідом (XIII) у розчині ДМФА у лужному середовищі отриманий продукт S-алкілювання — 2-(1-ізопропіл-4-ціано-5,6,7,8-тетрагідроізохінолін-3-іл)ацетамід (XIV), що характерно для такого роду реакцій [9]. У свою чергу алкілювання ізохінолінону (IX в) бензилхлоридом (XV) перебігає неоднозначно і дає



I: R=Me, R¹=Ph (а); R=*i*-Pr, R¹=H (б); R=Ph, R¹=H (в); R¹=Me (г); Et (д); III: R¹=Me (а); Et (б); V: R²=H (а); фуран-2-ілметилєн (б); VI: R=Ph, R¹=Me, R²=H (в); R=Me, R¹=Ph, R²=H (а); R²=фуран-2-ілметилєн (б); R=Ph, R¹=Me, R²=фуран-2-ілметилєн (г); VII: R³=H (а); фуран-2-ілметилєн (б); IX: R=*i*-Pr, R¹=R³=H (а); R=Ph, R¹=R³=H (б); R=Ph, R¹=Me, R³=фуран-2-ілметилєн (в); X: R=Me, R¹=Ph (а); R=Ph, R¹=Me (б), Et (в); XII: R=Me, R¹=Ph (а); R=*i*-Pr, R¹=H (б); R=Ph, R¹=Me (в); Et (г).

суміш продуктів N- та O-бензилзаміснєних частково гїдрованих ізохінолінів XVI та XVII у співвідношенні відповідно 4:1. Такий висновок зроблений на основі результатів спектральних досліджень. Так, в ІЧ-спектрі наявні характеристичні смуги поглинання валентних коливань спряжєних ціаногруп при 2218 та 2226 см⁻¹ та амїдного фрагмєнта при 1667 см⁻¹. Спектр ЯМР ¹H, окрім мультиплетних сигналів протонів тетраметилєнового фрагмєнта та фєнільних замїснєників, мїстить 2 синглєти протонів метилєнової групи при 4.96 (NCH₂) та 5.47 м.ч. (OCH₂). У спектрі ЯМР ¹³C спостєрі-

гається подвійний набїр сигналів, серед яких сигнал при 49.51 м.ч. (C-N) є мажорним, а при 68.14 м.ч. (C-O) — мїнорним [20]. Хроматомас-спектр сумїші рєчовин XVI та XVII мїстить 2 піки із значєнням [M+1]⁺=341.2 у співвідношенні 80:20 %.

Температури топлення синтезованих сполук вимїряні на блоці Кофлера. Хроматомас-спектри записані на спектрометрі Crommas GC/MS-Hewlett-Packard 5890/5972, колонка HP-5MS (70 eV) у CH₂Cl₂. ІЧ-спектри зарєєстровані на приладі ИКС-40 у вазєліні. Спектри ЯМР ¹H одержані на приладі Varian Mercury-400 (399.9601

М Гц) у розчинах ДМСО- d_6 , внутрішній стандарт — ТМС. Спектри ЯМР ^{13}C записані на спектрометрі Varian VXR-300 (125.74 МГц) у розчині ДМСО- d_6 , внутрішній стандарт — ТМС. Контроль за перебігом реакцій та індивідуальністю одержаних речовин здійснювали методом ТШХ на пластинках Silufol UV-254, елюент — суміш ацетон : гексан = 3:5, проявники — пари йоду та УФ-опромінення.

Загальна методика синтезу сполук (III а,б, VI а-г, IX а-в, XII а-г). До суміші 10 ммоль відповідних енамінокетону I а-д та 10 ммоль метиленактивної сполуки II, V а-г, VII а,б, XI у 15 мл абсолютного етанолу при 20 °С при перемішуванні додавали розчин, приготовлений із 0.23 г (10 ммоль) натрію та 10 мл абсолютного етанолу, перемішували 4 год і залишали на добу. Реакційну суміш розводили 10 %-ю хлоридною кислотою до рН 5 і залишали на 48 год. Осад відфільтровували, промивали водою, етанолом, гексаном та кристалізували із льодяної АсОН.

2-[7-Метил-1-феніл-4-ціано-5,6,7,8-тетрагідроізохінолін-3(2H)-іліден]малононітрил (III а). Вихід 2.5 г (80 %), жовтий порошок, т.топл. 275—280 °С. ІЧ-спектр, ν , cm^{-1} : 3336 (NH), 2212, 2217 ($\text{C}\equiv\text{N}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.ч., (J, Гц): 0.92 (3H, д, Me, $J=4$); 1.21–1.33 (1H, м, H^7); 1.52–1.73 (1H, м, CH_2); 1.79–1.86 (1H, м, CH_2); 2.06–2.17 (1H, м, CH_2); 2.29–2.38 (1H, м, CH_2); 2.75–2.83 (1H, м, CH_2); 2.91–2.99 (1H, м, CH_2); 7.42–7.58 (5H, м, Ph). Сигнал протона NH не проявляється внаслідок швидкого дейтерообміну. Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.ч.: 21.13, 27.74, 28.86, 29.09, 33.87, 99.18, 105.14, 108.12, 114.18, 119.15, 122.33, 128.95 (2C), 129.45 (2C), 130.52, 134.15, 152.94, 154.93, 159.97. Мас-спектр, m/z ($I_{\text{відн}}$, %): 313 $[\text{M}+1]^+$ (100).

Знайдено, %: C 76.81, H 5.14, N 18.05. $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_4$. Вираховано, %: C 76.90, H 5.16, N 17.94.

2-[7-Етил-1-феніл-4-ціано-5,6,7,8-тетрагідроізохінолін-3(2H)-іліден]малононітрил (III б). Вихід 2.84 г (87 %), жовтий порошок, т.топл. 260—264 °С. ІЧ-спектр, ν , cm^{-1} : 3330 (NH), 2210, 2225 ($\text{C}\equiv\text{N}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.ч., (J, Гц): 0.81 (3H, т, Me, $J=6.2$); 1.16–1.27 (2H, м, MeCH_2); 1.32–1.43 (2H, м, CH_2); 1.76–1.84 (1H, м, H^7); 2.16–2.22 (1H, м, CH_2); 2.33–2.49 (2H, м, CH_2); 2.55–2.68 (1H, м, CH_2); 7.43–7.66 (5H, м, Ph).

Сигнал протона NH не проявляється, ймовірно, внаслідок швидкого дейтерообміну. Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.ч.: 11.07, 26.60, 27.87, 28.68, 32.10, 34.48, 99.98, 113.23, 114.52, 119.79, 121.99, 128.87 (2C), 129.40 (2C), 130.05, 130.31, 134.42, 149.92, 153.76, 154.94. Мас-спектр, m/z ($I_{\text{відн}}$, %): 327 $[\text{M}+1]^+$ (100).

Знайдено, %: C 77.15, H 5.51, N 17.34. $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{N}_4$. Вираховано, %: C 77.28, H 5.56, N 17.16.

1-Метил-3-тіоксо-7-феніл-2,3,5,6,7,8-гексагідроізохінолін-4-карбоксамід (VI а). Вихід 2.3 г (76 %), жовтий порошок, т.топл. 285—287 °С. ІЧ-спектр, ν , cm^{-1} : 3296, 3387, 3422 (NH, NH_2). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.ч. (J, Гц): 1.71–2.03 (3H, м, H^7 та CH_2); 2.48 (3H, с, Me); 2.62–2.88 (4H, м, 2CH_2); 7.23 (1H, ш.с, NH_2), 7.33 (5H, с, Ph), 7.46 (1H, ш.с, NH_2); 13.24 (1H, ш.с, NH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.ч.: 16.50, 27.73, 28.81, 32.61, 35.53, 120.90, 126.79, 127.32 (2C), 128.88 (2C), 137.58, 144.98, 146.16, 146.66, 168.87, 170.10. Мас-спектр, m/z ($I_{\text{відн}}$, %): 297 $[\text{M}-1]^+$ (100).

Знайдено, %: C 68.37, H 5.95, N 9.30. $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$. Вираховано, %: C 68.43, H 6.08, N 9.39.

1-Метил-3-тіоксо-7-феніл-N-(фуран-2-ілметил)-2,3,5,6,7,8-гексагідроізохінолін-4-карбоксамід (VI б). Вихід 3.1 г (82 %), безбарвні кристали, т.топл. 251–254 °С. ІЧ-спектр, ν , cm^{-1} : 3288, 3395 (NH), 1666 (CONH). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.ч., (J, Гц): 1.68–2.01 (3H, м, H^7 та CH_2); 2.31 (3H, с, Me); 2.55–2.84 (4H, м, 2CH_2); 4.38 (2H, д, NCH_2 , $J=3.5$), 6.40 (1H, с, H^3 фурану), 6.51 (1H, с, H^4 фурану), 7.24–7.32 (5H, м, Ph), 7.56 (1H, с, H^5 фурану), 8.53 (1H, д, CONH, $J=3.5$), 13.29 (1H, ш.с, NH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.ч.: 16.55, 27.58, 28.76, 32.58, 36.35, 39.37, 107.35, 110.90, 120.95, 126.81, 127.32 (2C), 128.89 (2C), 136.96, 142.20, 145.64, 146.12, 147.10, 152.80, 166.89, 170.35. Мас-спектр, m/z ($I_{\text{відн}}$, %): 379 $[\text{M}+1]^+$ (100).

Знайдено, %: C 69.74, H 5.75, N 7.33. $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$. Вираховано, %: C 69.81, H 5.86, N 7.40.

7-Метил-3-тіоксо-1-феніл-2,3,5,6,7,8-гексагідроізохінолін-4-карбоксамід (VI в). Вихід 2.1 г (70 %), жовтий порошок, т.топл. 261–264 °С. ІЧ-спектр, ν , cm^{-1} : 3332–3456 (NH, NH_2). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.ч. (J, Гц): 0.88 (3H, д, Me, $J=6.2$); 1.19–1.32 (1H, м, H^7); 1.51–1.68 (1H, м, CH_2); 1.75–1.84 (1H, м, CH_2); 1.96–2.06 (1H, м, CH_2); 2.21–2.35 (1H, м, CH_2); 2.56–2.69 (1H, м, CH_2);

2.71–2.82 (1H, м, CH₂), 7.22–7.53 (7H, м, Ph та NH₂), 13.32 (1H, ш.с, NH). Спектр ЯМР ¹³C, ν, м.ч.: 21.88, 27.04, 28.41, 29.82, 34.22, 120.81, 128.85 (2C), 129.58 (2C), 129.95, 132.93, 139.38, 145.03, 147.48, 168.77, 171.33. Мас-спектр, m/z (I_{відн}, %): 299 [M+1]⁺ (100).

Знайдено, %: C 68.35, H 5.96, N 9.33. C₁₇H₁₈N₂OS. Вирахувано, %: C 68.43, H 6.08, N 9.39.

7-Метил-3-тіоксо-1-феніл-N-(фуран-2-іл-метилен)-2,3,5,6,7,8-гексагідроізохінолін-4-карбоксамід (VI з). Вихід 3 г (79 %), жовтий порошок, т.топл. 244–247 °C. ІЧ-спектр, ν, см⁻¹: 3275, 3381 (NH), 1661 (CONH). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.ч., (J, Гц): 0.88 (3H, д, Me, J=6.2), 1.17–1.28 (1H, м, H⁷); 1.49–1.61 (1H, м, CH₂), 1.73–1.78 (1H, м, CH₂), 1.94–2.09 (1H, м, CH₂), 2.22–2.32 (1H, м, CH₂), 2.56–2.77 (2H, м, CH₂); 4.40 (2H, с, NCH₂), 6.41 (1H, с, H³ фурану), 6.50 (1H, с, H⁴ фурану), 7.24–7.31 (2H, м, Ph), 7.41–7.54 (3H, м, Ph), 7.57 (1H, с, H⁵ фурану), 8.61 (1H, ш.с, CONH), 13.36 (1H, ш.с, NH). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.ч.: 21.85, 26.88, 28.38, 29.75, 34.18, 36.31, 107.33, 110.91, 120.84, 128.86 (2C), 129.58 (2C), 129.99, 132.89, 138.75, 142.24, 145.80, 147.82, 152.78, 166.79, 171.64. Мас-спектр, m/z (I_{відн}, %): 379 [M+1]⁺ (100).

Знайдено, %: C 69.73, H 5.77, N 7.35. C₂₂H₂₂N₂O₂S. Вирахувано, %: C 69.81, H 5.86, N 7.40.

1-Ізопропіл-3-оксо-2,3,5,6,7,8-гексагідроізохінолін-4-карбонітрил (IX а). Вихід 1.5 г (68 %), жовті кристали, т.топл. 307–310 °C. ІЧ-спектр, ν, см⁻¹: 3331 (NH), 1673 (CONH), 2217 (C≡N). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.ч., (J, Гц): 1.12 (6H, д, 2Me, J=5.1), 1.27–1.45 (1H, м, Me₂CH); 1.57–1.72 (4H, м, 2CH₂), 2.53–2.68 (4H, м, 2CH₂). Сигнал протона NH не проявляється, ймовірно, внаслідок швидкого дейтерообміну. Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.ч.: 21.71, 22.28, 23.58, 24.41, 28.93, 30.16, 32.72, 91.36, 110.72, 120.87, 151.37, 166.91, 170.60. Мас-спектр, m/z (I_{відн}, %): 217 [M+1]⁺ (100).

Знайдено, %: C 72.04, H 7.38, N 12.86. C₁₃H₁₆N₂O. Вирахувано, %: C 72.19, H 7.46, N 12.95.

3-Оксо-1-феніл-2,3,5,6,7,8-гексагідроізохінолін-4-карбонітрил (IX б). Вихід 2 г (79 %), безбарвні кристали, т.топл. 300 °C (розкл.). ІЧ-спектр, ν, см⁻¹: 3396 (NH), 1633 (CONH), 2217 (C≡N). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.ч., (J, Гц): 1.48–1.62 (2H, м, CH₂), 1.63–1.79 (2H, м, CH₂); 2.30 (2H, т, CH₂, J=6), 2.85 (2H, т, CH₂, J=6.4), 7.36–7.57 (5H, м, Ph), 12.27 (1H, ш.с, NH). Спектр

ЯМР ¹³C, δ, м.ч.: 21.39, 22.36, 25.53, 29.45, 100.61, 114.18, 116.26, 128.86 (2C), 129.24 (2C), 130.20, 133.27, 150.44, 160.24, 160.87. Мас-спектр, m/z (I_{відн}, %): 251 [M+1]⁺ (100).

Знайдено, %: C 76.56, H 5.70, N 11.05. C₁₆H₁₄N₂O. Вирахувано, %: C 76.78, H 5.64, N 11.19.

7-Метил-3-оксо-1-феніл-2-(фуран-2-іл-метилен)-2,3,5,6,7,8-гексагідроізохінолін-4-карбонітрил (IX в). Вихід 2.75 г (80 %), безбарвний порошок, т.топл. 134–136 °C. ІЧ-спектр, ν, см⁻¹: 1668 (C=O), 2215 (C≡N). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.ч., (J, Гц): 0.82 (3H, д, Me, J=5.5), 1.17–1.34 (1H, м, H⁷); 1.51–1.73 (2H, м, CH₂), 2.75–2.81 (1H, м, CH₂), 1.88–2.04 (1H, м, CH₂), 2.75–3.02 (2H, м, CH₂), 4.86 (1H, д, NCH₂, ²J=16), 4.91 (1H, д, NCH₂, ²J=16), 5.99 (1H, с, H³ фурану), 6.32 (1H, с, H⁴ фурану), 7.18–7.29 (2H, м, Ph), 7.48 (1H, с, H⁵ фурану), 7.51–7.66 (3H, м, Ph). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.ч.: 21.77, 28.50, 29.26, 29.41, 34.76, 43.22, 101.01, 107.34, 108.66, 111.05, 115.40, 116.11, 128.39, 128.88, 129.51, 130.19, 132.81, 142.76, 149.22, 152.05, 159.25, 159.92. Мас-спектр, m/z (I_{відн}, %): 345 [M+1]⁺ (100).

Знайдено, %: C 76.65, H 5.70, N 8.04. C₂₂H₂₀N₂O₂. Вирахувано, %: C 76.72, H 5.85, N 8.13.

Загальна методика синтезу сполук (X а–в). До суміші 10 ммоль відповідного енамінокетону I а–в та 1.6 г (10 ммоль) бензімідазолілацетонітрилу VIII в 15 мл абсолютного етанолу при 20 °C при перемішуванні додавали 0.87 мл (10 ммоль) морфоліну, нагрівали до кипіння і залишали на добу. Осад відфільтровували, промивали водою, етанолом, гексаном та кристалізували із ДМФА.

*11-Метил-9-феніл-7,8,9,10-тетрагідробензо[4,5]імідазол[1,2-*b*]ізохінолін-6-карбонітрил (X а)*. Вихід 2.3 г (68 %), жовтий порошок, т.топл. 305–308 °C. ІЧ-спектр, ν, см⁻¹: 2220 (C≡N). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.ч., (J, Гц): 0.88–1.23 (3H, м, CH₂ та H⁹); 1.99 (3H, с, Me); 2.11–2.32 (2H, м, CH₂); 2.95–3.13 (2H, м, CH₂); 5.77 (1H, д, H_{аром}, J=8.1); 7.06 (1H, т, H_{аром}, J=7.3); 7.31 (1H, т, H_{аром}, J=7.3), 7.44–7.58 (2H, м, H_{аром}), 7.72–7.91 (4H, м, H_{аром}).

Знайдено, %: C 81.77, H 5.72, N 12.51. C₂₃H₁₉N₃. Вирахувано, %: C 81.87, H 5.68, N 12.45.

*11-Метил-9-феніл-7,8,9,10-тетрагідробензо[4,5]імідазол[1,2-*b*]ізохінолін-6-карбонітрил (X б)*. Вихід 2.43 г (72 %), жовтий порошок,

т.топл. 314–317 °С. ІЧ-спектр, ν , см^{-1} : 2224 ($\text{C}\equiv\text{N}$). Спектр ЯМР ^1H , ν , м.ч., (J , Гц): 0.96 (3H, т, Me, $J=4.9$); 1.28–1.53 (1H, м, H^9); 1.71–2.18 (4H, м, 2CH_2); 2.81–3.22 (2H, м, CH_2); 6.03 (1H, т, $\text{H}_{\text{аром}}$, $J=7.9$); 6.91 (1H, т, $\text{H}_{\text{аром}}$, $J=7.2$), 7.37 (1H, т, $\text{H}_{\text{аром}}$, $J=7.2$), 7.49–7.62 (2H, м, $\text{H}_{\text{аром}}$), 7.63–7.82 (4H, м, $\text{H}_{\text{аром}}$).

Знайдено, %: C 81.79, H 5.58, N 12.63. $\text{C}_{23}\text{H}_{19}\text{N}_3$. Вирахувано, %: C 81.87, H 5.68, N 12.45.

9-Етил-11-феніл-7,8,9,10-тетрагідробензо-[4,5]імідазол[1,2-*b*]ізохінолін-6-карбонітрил (Х в). Вихід 2.7 г (76 %), жовтий порошок, т.топл. 282–284 °С. ІЧ-спектр, ν , см^{-1} : 2224 ($\text{C}\equiv\text{N}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.ч., (J , Гц): 0.83 (3H, т, Me, $J=7.2$), 1.18–1.48 (2H, м, CH_2); 1.53–1.64 (1H, м, H^9); 1.85–2.16 (4H, м, 2CH_2); 3.01–3.12 (2H, м, CH_2), 5.96 (1H, д, $\text{H}_{\text{аром}}$, $J=8.4$); 6.94 (1H, т, $\text{H}_{\text{аром}}$, $J=7.5$); 7.40 (1H, т, $\text{H}_{\text{аром}}$, $J=7.5$), 7.52–7.61 (2H, м, $\text{H}_{\text{аром}}$), 7.69–7.82 (4H, м, $\text{H}_{\text{аром}}$). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.ч.: 11.57, 27.08, 28.49, 29.15, 32.07, 34.98, 114.57 (2C), 118.72, 119.68, 121.13 (2C), 126.13, 127.14, 128.98 (2C), 129.24, 129.31, 130.57, 131.13, 132.19, 144.19, 145.08, 151.16. Мас-спектр, m/z ($I_{\text{відн}}$, %): 352 [$\text{M}+1$]⁺ (100).

Знайдено, %: C 81.95, H 5.94, N 12.11. $\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{N}_3$. Вирахувано, %: C 82.02, H 6.02, N 11.96.

1-Метил-3-тіоксо-7-феніл-2,3,5,6,7,8-гексагідроізохінолін-4-карбонітрил (ХІІ а). Вихід 2.3 г (82 %), жовтий порошок, т.топл. 263–265 °С. ІЧ-спектр, ν , см^{-1} : 3375 (NH), 2220 ($\text{C}\equiv\text{N}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.ч., (J , Гц): 1.23–1.82 (1H, м, CH_2); 1.99–2.14 (1H, м, CH_2); 2.38 (3H, с, Me); 2.69–2.73 (1H, м, CH_2); 2.79–3.07 (4H, м, 2CH_2); 7.22–7.38 (5H, м, Ph), 13.63 (1H, ш.с, NH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.ч.: 17.33, 27.68, 28.19, 32.27, 38.93, 113.10, 116.67, 121.90, 126.91, 127.30 (2C), 128.94 (2C), 145.73, 152.52, 155.72, 174.58. Мас-спектр, m/z ($I_{\text{відн}}$, %): 281 [$\text{M}+1$]⁺ (100).

Знайдено, %: C 72.78, H 5.60, N 9.90. $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{S}$. Вирахувано, %: C 72.82, H 5.75, N 9.99.

1-Ізопропіл-3-тіоксо-2,3,5,6,7,8-гексагідроізохінолін-4-карбонітрил (ХІІ б). Вихід 1.6 г (68 %), жовтий порошок, т.топл. 260–262 °С. ІЧ-спектр, ν , см^{-1} : 3382 (NH), 2219 ($\text{C}\equiv\text{N}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.ч., (J , Гц): 1.31 (6H, д, 2Me, $J=6.8$); 1.32–1.42 (4H, м, 2CH_2); 2.45–2.61 (2H, м, CH_2); 2.68–2.84 (2H, м, CH_2); 3.19–3.33 (1H, м, CHMe_2); 12.71 (1H, ш.с, NH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.ч.:

19.11, 20.43, 20.63, 21.36, 23.52, 28.07, 29.19, 113.76, 115.92, 119.76, 156.74, 158.84, 174.94. Мас-спектр, m/z ($I_{\text{відн}}$, %): 233 [$\text{M}+1$]⁺ (100).

Знайдено, %: C 67.04, H 6.82, N 11.98. $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{S}$. Вирахувано, %: C 67.20, H 6.94, N 12.06.

7-Метил-3-тіоксо-1-феніл-2,3,5,6,7,8-гексагідроізохінолін-4-карбонітрил (ХІІ в). Вихід 2.1 г (75 %), жовтий порошок, т.топл. 248–251 °С. ІЧ-спектр, ν , см^{-1} : 3360 (NH), 2217 ($\text{C}\equiv\text{N}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.ч., (J , Гц): 0.92 (3H, д, Me, $J=6.3$); 1.31–1.44 (1H, м, H^7); 1.52–1.61 (1H, м, CH_2); 1.74–2.27 (2H, м, CH_2); 2.11–2.18 (1H, м, CH_2); 2.71–3.02 (2H, м, CH_2); 7.26–7.66 (5H, м, Ph), 14.00 (1H, ш.с, NH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.ч.: 21.67, 28.17, 29.32, 29.49, 34.00, 115.29, 116.51, 121.53, 128.87 (2C), 129.36 (2C), 130.61, 132.05, 151.84, 157.00, 175.31. Мас-спектр, m/z ($I_{\text{відн}}$, %): 281 [$\text{M}+1$]⁺ (100).

Знайдено, %: C 72.73, H 5.62, N 9.87. $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{S}$. Вирахувано, %: C 72.82, H 5.75, N 9.99.

7-Етил-3-тіоксо-1-феніл-2,3,5,6,7,8-гексагідроізохінолін-4-карбонітрил (ХІІ г). Вихід 2.3 г (78 %), жовтий порошок, т.топл. 192–195 °С. ІЧ-спектр, ν , см^{-1} : 3370 (NH), 2216 ($\text{C}\equiv\text{N}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.ч., (J , Гц): 0.76 (3H, т, Me, $J=7.2$); 1.22 (2H, т, CH_2 , $J=6.8$); 1.27–1.49 (2H, м, CH_2); 1.81–2.14 (2H, м, CH_2); 2.18–2.34 (1H, м, CH_2); 2.73–2.84 (1H, м, CH_2); 2.87–3.11 (1H, м, CH_2), 13.98 (1H, ш.с, NH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.ч.: 11.50, 26.82, 28.31, 29.35, 31.88, 34.62, 115.23, 116.49, 121.48, 128.85 (2C), 129.46 (2C), 130.62, 132.03, 151.90, 157.28, 175.34. Мас-спектр, m/z ($I_{\text{відн}}$, %): 295 [$\text{M}+1$]⁺ (100).

Знайдено, %: C 73.30, H 5.42, N 9.39. $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{S}$. Вирахувано, %: C 73.43, H 5.48, N 9.51.

2-(1-Ізопропіл-4-ціано-5,6,7,8-тетрагідроізохінолін-3-ілсульфоніл)-ацетамід (ХІV). До розчину 2.42 г (10 ммоль) піридинтіону ХІІ а в 15 мл ДМФА при 20 °С послідовно при перемішуванні додавали 5.6 мл (10 ммоль) 10 %-го водного розчину КОН та 0.94 г (10 ммоль) α -хлор-ацетаміду ХІІІ, перемішували 4 год і розводили рівним об'ємом води. Осад відфільтровували, промивали водою, етанолом та гексаном. Вихід 2.46 г (85 %), безбарвні кристали, т.топл. 134–136 °С (AcOH). ІЧ-спектр, ν , см^{-1} : 3283, 3360, 3411 (NH₂), 2221 ($\text{C}\equiv\text{N}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.ч., (J , Гц): 1.72 (6H, д, 2Me, $J=6.7$); 1.62–1.79 (4H, м, 2CH_2); 2.58–2.71 (2H, м, CH_2); 2.76–

2.79 (2H, м, CH₂); 3.17–3.27 (1H, м, CHMe₂); 3.92 (2H, с, SCH₂), 7.14 (1H, ш.с, NH₂), 7.51 (1H, ш.с, NH₂). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.ч.: 21.24, 21.66 (2C), 22.26, 24.38, 28.59, 31.19, 33.76, 104.06, 115.49, 126.34, 151.29, 157.14, 168.26, 169.41. Мас-спектр, m/z (I_{відн}, %): 290 [M+1]⁺(100).

Знайдено, %: C 62.14, H 6.58, N 14.44. C₁₅H₁₉N₃OS. Вирахувано, %: C 62.26, H 6.62, N 14.52.

Суміш 3-бензил-3-оксо-1-феніл-2,3,5,6,7,8-гексагідроізохінолін-4-карбонітрилу (XVI) та 3-бензилокси-1-феніл-5,6,7,8-тетрагідроізохінолін-4-карбонітрилу (XVII) одержували аналогічно сполуці XIV із 2.5 г (10 ммоль) ізохінолінону IX в та 1.15 мл (10 ммоль) бензилхлориду XV. Вихід 2.62 г (77 %), безбарвні кристали, т.топл. 185–190 °C (AcOH). ІЧ-спектр, ν, см⁻¹: 1667 (C=O), 2218, 2226 (C≡N). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.ч., (J, Гц): 1.49–1.73 (4H, м, 2CH₂); 1.77–1.98 (2H, м, CH₂), 2.76–2.95 (2H, м, CH₂); 4.96 (2H, с, мажорний, NCH₂); 5.47 (2H, с, OCH₂); 6.75–7.54 (10H, м, 2Ph). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.ч., мажорний: 21.23, 22.21, 26.47, 29.43, 49.51 (NCH₂), 115.71, 116.18, 127.55 (2C), 128.12, 128.48 (2C), 128.72 (2C), 128.88 (2C), 129.28, 129.35, 129.39, 129.44, 152.47, 159.68, 160.13. Мінорний: 21.41, 22.36, 25.55, 28.69, 68.14 (OCH₂), 94.46, 101.26, 115.60, 116.32, 126.76 (2C), 128.26 (2C), 129.25, 130.02, 133.12 (2C), 137.22 (2C), 138.88, 155.02, 159.11, 161.14. Мас-спектр, m/z (I_{відн}, %): 341.2 [M+1]⁺(100).

Знайдено, %: C 80.99, H 5.80, N 8.11. C₂₃H₂₀N₂O. Вирахувано, %: C 81.15, H 5.92, N 8.23.

РЕЗЮМЕ. Реакцией нуклеофильного винильного замещения (S_NVin) 2-ацил-1-(N-морфолинил)-циклогексенов C–H-кислотами синтезированы новые полифункциональные производные 2,3,5,6,7,8-гексагидроизохинолина.

SUMMARY. New polyfunctionalized derivatives of 2,3,5,6,7,8-hexahydroisoquinoline were synthesized by

reaction of nucleophilic vinylic substitution (S_NVin) 2-acyl-1-(N-morpholinyl)cyclohexenes by C–H-acids.

ЛІТЕРАТУРА

1. Caprathe B.M., Jaen J.C., Wise L.D. et al. // J. Med. Chem. -1991. -**34**, № 9. -P. 2736–2746.
2. Hsin L.-W., Chang L.T., Rothman R.B. et al. // Там же. -2010. -**53**, № 3. -P. 1392–1396.
3. Chan L., Stefanac T., Turcotte N. et al. // Bioorg. Med. Chem. Lett. -2000. -**10**, № 13. -P. 1477–1480.
4. Elgemeie G.E.H., Attia A.M.E., Fathy N.M. // Nucleosides and Nucleotides. -1997. -**16**, № 4. -P. 485–493.
5. Заявка 1623987, ЕПВ, МПК7 C 07 D 495/14, A 61 K 31/51. -Опубл. 08.02.06 // РЖХим. -2007. -19 О 115 П.
6. Kamal A.M., Radwan S.M., Zaki R.M. // Eur. J. Med. Chem. -2011. -**46**, № 6. -P. 567–578.
7. Gupta A.K., Ila H., Juniappa H. // Tetrahedron. -1990. -**46**, № 7. -P. 2561–2572.
8. Шаранин Ю.А., Шестопалов А.М., Промоненков В.К. и др. // Журн. орган. химии. -1984. -**20**, вып. 11. -С. 2432–2441.
9. Лозинский М.О., Чернега А.Н., Шелякин В.В. // Там же. -2002. -**38**, вып. 11. -С. 1718–1722.
10. Дяченко В.Д., Сукач С.М., Дяченко А.Д. и др. // Журн. общ. химии. -2010. -**80**, вып. 10. -С. 1728–1733.
11. Elgemeie G.E.H., Regaila H.A., Shehata N. // J. Chem. Soc. Perkin Trans (1). -1990. -№ 5. -P. 1267–1270.
12. Hunt J.C.A., Briggs E., Clarke E.D. et al. // Bioorg. Med. Chem. Lett. -2007. -**17**, № 19. -P. 5222–5226.
13. Elassar A.Z.A., Elkholy Y.M. // Химия гетероцикл. соединений. -2002. -№ 12. -С. 1722–1729.
14. Липинска Т. // Там же. -2001. -№ 2. -С. 256–261.
15. Negm A.M., El-Aal F.A.E.A., Hafez E.A. et al. // Phosph., Sulfur and Silicon. -1995. -**106**, № 1. -P. 1–7.
16. Salon J., Milata V., Gatia A. et al. // Eur. J. Org. Chem. -2005. -№ 22. -P. 4870–4878.
17. Литвинов В.П., Якунин Я.Ю., Дяченко В.Д. // Химия гетероцикл. соединений. -2001. -№ 1. -С. 41–80.
18. Шаинян Б.А. // Изв. Сиб. отд. АН СССР. -1990. -Вып. 4. -С. 137–144.
19. Rappoport Z. // Acc. Chem. Res. -1992. -**25**, № 10. -P. 474–479.
20. Преч Э., Бюльманн Ф., Аффольтер К. Определение строения органических соединений. -М.: Мир, 2006. -С. 80.

Луганський національний університет
ім. Тараса Шевченка
Інститут органічної хімії НАН України, Київ

Надійшла 20.09.2012

УДК 547.792.03/04.057

К.В.Александрова, Д.М.Юрченко, М.І.Романенко

**СИНТЕЗ, РЕАКЦІЇ ТА ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОХІДНИХ
7-(3-ТІО-4-ФЕНІЛ-1,2,4-ТРІАЗОЛІЛ-5)-МЕТИЛКСАНТИНУ**

Розроблено прості препаративні методики синтезу 7-(3-тіо-4-феніл-1,2,4-тріазоліл-5)-метилксантину. Вивчено його реакції з електрофільними реагентами, що дало змогу одержати різноманітні S-заміщені похідних. Структури синтезованих речовин підтверджено за допомогою методів ^1H ЯМР-спектроскопії та мас-спектрометрії.

ВСТУП. Дослідження останніх років свідчать, що похідні ксантину, які містять залишки гетероциклів у бічному карбоновому ланцюзі в положенні 1, 7 або 8, виявляють різнобічну біологічну активність [1—5]. Сказане вище стосується також похідних 3-тіо-1,2,4-тріазолу, які виявляють протимікробну [6], депримуєчу [7], антиоксидантну [8] та інші види [9—11] фармакологічної дії. На наш погляд, поєднання в одній молекулі ксантинового та тіотріазольного гетероциклів може суттєво вплинути на характер біологічної дії та значно розширити їх синтетичний потенціал.

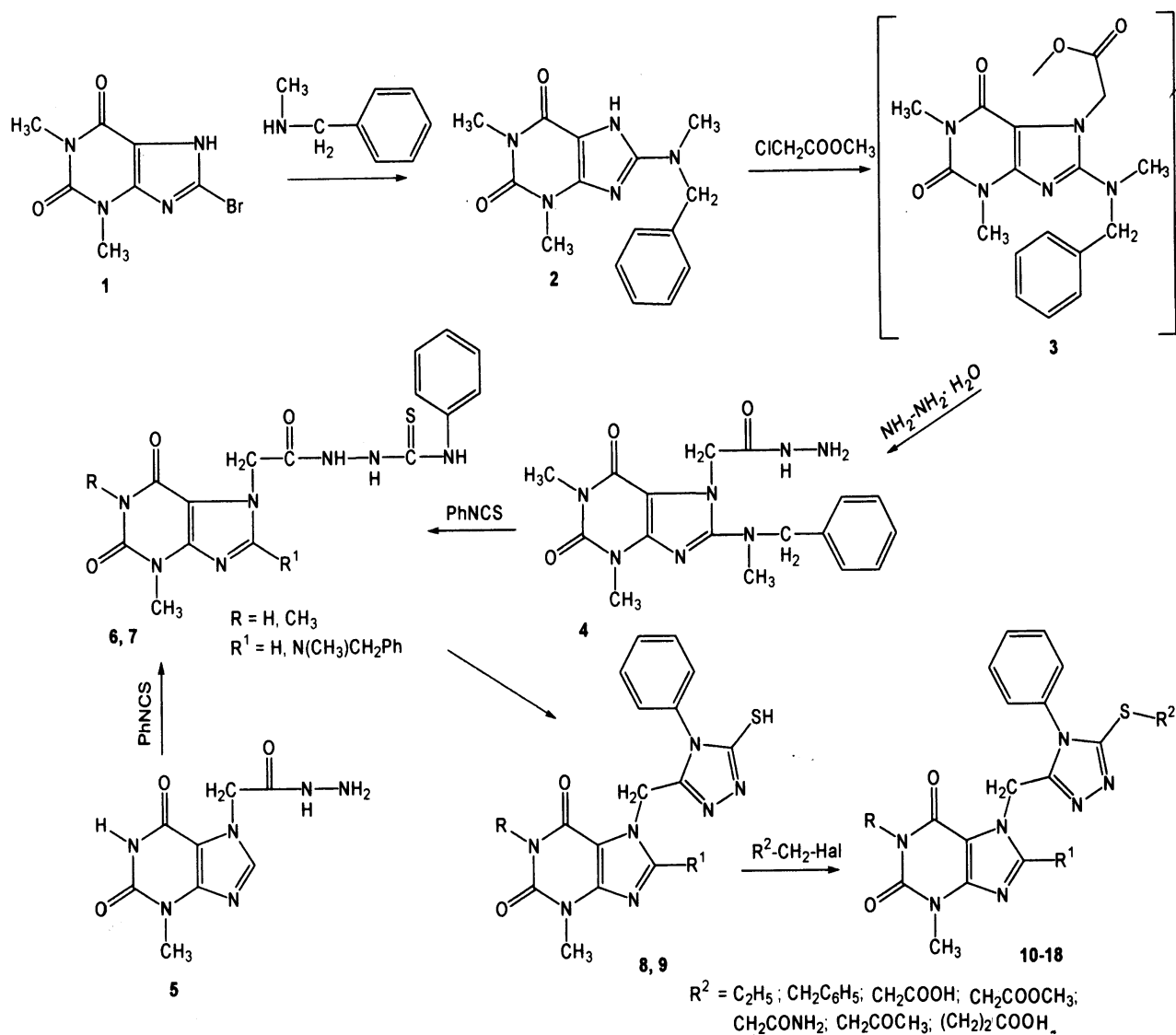
Мета нашої роботи — розробка ефективного методу синтезу похідних 7-(3-тіо-4-феніл-1,2,4-тріазоліл-5)-метилксантину та вивчення їх фізико-хімічних властивостей.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Нами були синтезовані гідразиди ксантиніл-7-ацетатної кислоти (4, 5). Синтез гідразиду 5 описано нами раніше [12]. Синтез гідразиду 4 здійснений за наведеною далі схемою.

Реакцією 8-бромотеофіліну (1) [13] з N-метилбензиламіном отримано 8-N-метил-N-бензиламіно-теофілін (2), нагріванням якого з метилхлорацетатом в диметилформаміді (ДМФА) в присутності Na_2CO_3 одержано метиловий естер 8-N-метил-N-бензиламіно-теофілініл-7-ацетатної кислоти (3). Оскільки естер 3 виявився олієподібною речовиною, то його використали без попередньої очистки в реакції гідразінолізу, в результаті якої нами отриманий гідразид 8-N-метил-N-бензиламіно-теофілініл-7-ацетатної кислоти (4) (див. схему). В ^1H ЯМР-спектрі (табл. 1) аміно-теофіліну 2 наявність замісника в положенні 8 підтверджують мультиплет ароматичних протонів у межах 7.37—7.26 м.ч. та інтенсивні

синглети при 4.7 та 2.99 м.ч., що обумовлені резонансом протонів метиленової та метильної груп замісника в положенні 8. Ксантинову частину молекули підтверджують синглети при 11.71 м.ч. (1H) — N^7H ; 3.38 м.ч. (3H) — N^1CH_3 та 3.21 м.ч. (3H) — N^3CH_3 . Наявність ацетгїдразидного радикалу в молекулі гідразиду 4 підтверджують поширені синглети при 9.3 м.ч. (1H) — NH та 4.26 м.ч. (2H) — NH_2 . Метиленові протони, зв'язані з атомом нітрогену в положенні 7, резонують у вигляді інтенсивного синглету при 4.78 м.ч., а отже, структура гідразиду 4 не викликає сумніву.

Надалі взаємодією гідразидів 4 та 5 з фенілїзотіоціанатом у водному діоксані отримані відповідні N-фенілгїдразінокарботіоаміди 6 та 7, ^1H ЯМР-спектри яких (табл. 1) повністю відповідають їх будові. В мас-спектрі сполуки 7 реєструється пік молекулярного іона з m/z 506 (M^+), який відповідає розрахованій молекулярній масі та свідчить про парну кількість атомів нітрогену в його молекулі. Наявність іонів з m/z 371 ($\text{M}^+ - \text{PhNCS}$) та 135 (PhNCS) однозначно показує присутність N-фенілгїдразінокарботіоамідного залишку в молекулі сполуки 7. Лужна циклізація карботіоамідів 6, 7 веде до утворення відповідних похідних 7-(3-тіо-4-феніл-1,2,4-тріазоліл-5)-метилксантину (8, 9) (схема 1), в ^1H ЯМР-спектрах яких (табл. 1) не фіксуються сигнали NH-протонів гїдразінокарботіоамідної групи та реєструються поширені синглети у слабкому полі при 13.88 та 13.9 м.ч. відповідно, обумовлені резонансом протонів SH-групи. В мас-спектрі 8-N-метилбензиламіно-7-(3-тіо-4-феніл-1,2,4-тріазоліл-5)-метилтеофіліну (9) реєструється пік молекулярного іона з m/z 488, що відповідає розрахованій молекулярній масі та свідчить про парну кількість атомів нітрогену. Розпад M^+

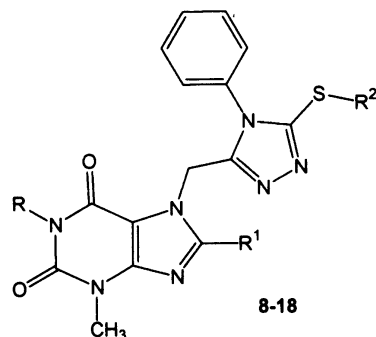
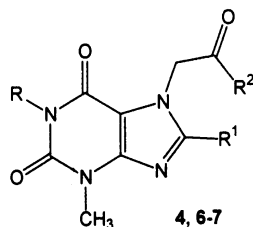


під дією електронного удару починається елімінуванням тріазолілметильного замісника в положенні 7 (іон Φ з m/z 298). Наступним процесом є відщеплення бензильного радикалу від іона $[\Phi + H]^+$ (іони з m/z 208 та 91). Слід зазначити, що осколковий іон з m/z 91 є максимальним у спектрі. Сукупність даних 1H ЯМР-спектроскопії та мас-спектрометрії однозначно доводить будову тріазолілметилксантинів 8 та 9.

Найвність меркаптогрупи в положенні 3 тріазольного кільця дозволяє значно модифікувати базову структуру за рахунок введення різноманітних замісників по атому сульфуру. Нами встановлено, що короткочасне нагрівання тіотріазолів 8 або 9 з алкілгалогенідами, α - та β -гало-

генокислотами та їх похідними, хлорацетоном у водно-спиртовому розчині луку веде до утворення відповідних S-заміщених (10–18). Спектри ^1H ЯМР (табл. 1) отриманих похідних 7-(4-феніл-3-тіо-1,2,4-тріазоліл-5)-метилксантину однозначно підтверджують їх будову. Так, наприклад, в ^1H ЯМР-спектрі 3-метил-7-(3-ацетил-метилтіо-4-феніл-1,2,4-тріазоліл-5)-метилксантину (11) реєструється поширений синглет амідного протону в положенні 1 молекули при 10.98 м.ч., характерний також для спектру вихідної сполуки 8 (11.12 м.ч.), що свідчить про факт алкілювання по атому сульфуру тріазолу. В спектрі кетону 11 відсутній сигнал протону SH-групи при 13.88 м.ч. Наявність ацетонового залиш-

Т а б л и ц я 1

¹H ЯМР-спектры синтезованих сполук 2, 4, 6–18

Спо- лука	R	R ¹	R ²	¹ H ЯМР, δ, м.ч.						
				NH (с, 1H)	CH _{аром}	NCH ₂ (с, 2H)	N ¹⁽³⁾ CH ₃ (с, 3H)	C ₈ NCH ₃ (с, 3H)	SCH ₂ (2H)	Інші сигнали
2				11.71	7.37–7.26 (м, 5H)	4.7	3.38; 3.21	2.99	—	
4	CH ₃	N(CH ₃)CH ₂ C ₆ H ₅	NH–NH ₂	9.3	7.31 (м, 5H)	4.78; 4.47	3.35; 3.15	2.88	—	4.26 (с, 2H)
6	H	H	NHNHC(S) NHC ₆ H ₅	11.33; 10.52; 9.84; 9.32	8.04 (с, 1H); 7.6–7.1 (м, 5H)	5.04	3.32	—	—	
7	CH ₃	N(CH ₃)CH ₂ C ₆ H ₅	NHNHC(S) NHC ₆ H ₅	10.62; 9.79; 9.44	7.55–7.10 (м, 10H)	4.85; 4.51	3.31; 3.09	2.89	—	
8	H	H	H	11.12	7.6–7.4 (м, 5H)	5.38	3.30			13.88 (шс, 1H) –SH; 7.92 (с, 1H) –C ₈ H
9	CH ₃	N(CH ₃)CH ₂ C ₆ H ₅	H	—	7.4–6.9 (м, 10H)	5.51; 4.46	3.30; 3.05	2.89		
10	H	H	CH ₂ C ₆ H ₅	11.08	7.96 (с, 1H) –C ₈ H; 7.5 (м, 3H); 7.22 (м, 7H)	5.46	3.30	—	4.29 (с)	
11	H	H	CH ₂ COCH ₃	10.98	7.97 (с, 1H) –C ₈ H; 7.6–7.4 (м, 5H)	5.49	3.32	–	4.18 (с)	2.18 (с, 3H) –COCH ₃
12	H	H	CH ₂ CONH ₂	10.94	7.94 (с, 1H) –C ₈ H; 7.68– 7.38 (м, 6H) + NH	5.48	3.32	—	3.89 (с)	7.19 (с, 1H) –NH
13	H	H	CH ₂ COOCH ₃	10.92	7.94 (с, 1H) –C ₈ H; 7.61– 7.37 (м, 5H)	5.48	3.32	—	4.00 (с)	3.61 (с, 3H) –OCH ₃
14	CH ₃	N(CH ₃)CH ₂ C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	—	7.27 (м, 6H); 7.05 (м, 2H); 6.87 (м, 2H)	5.63; 4.48	3.24; 3.05	2.97	3.15 (кв)	1.27 (т, 3H) –CCH ₃

Сполука	R	R ¹	R ²	¹ H ЯМР, δ, м.ч.						
				NH (с, 1H)	CH _{аром}	NCH ₂ (с, 2H)	N ¹⁽³⁾ CH ₃ (с, 3H)	C ₈ NCH ₃ (с, 3H)	SCH ₂ (2H)	Інші сигнали
15	CH ₃	N(CH ₃)CH ₂ C ₆ H ₅	CH ₂ CONH ₂	7.67	7.3 (м, 7H) + NH; 7.05 (м, 2H); 6.92 (м, 2H)	5.62; 4.48	3.25; 3.06	2.95	3.9 (с)	—
16	CH ₃	N(CH ₃)CH ₂ C ₆ H ₅	CH ₂ COOCH ₃	—	7.27 (м, 6H); 7.06 (м, 2H); 6.9 (м, 2H)	5.58; 4.47	3.24; 3.06	2.95	4.07 (с)	3.62 (с, 3H) —OCH ₃
17	CH ₃	N(CH ₃)CH ₂ C ₆ H ₅	CH ₂ COOH	—	7.27 (м, 6H); 7.04 (м, 2H); 6.89 (м, 2H)	5.61; 4.47	3.24; 3.05	2.95	3.98 (с)	12.36 (шс, 1H) —OH
18	CH ₃	N(CH ₃)CH ₂ C ₆ H ₅	(CH ₂) ₂ COOH	—	7.28 (м, 6H); 7.04 (м, 2H); 6.87 (м, 2H)	5.61; 4.48	3.22; 3.04	2.97	3.22 (т)	12.48 (шс, 1H) —OH; 2.7 (т, 2H) — CH ₂ CO

ку, зв'язаного з атомом сульфуру, підтверджують два інтенсивні синглети при 4.18 та 2.18 м.ч., обумовлені резонансним поглинанням протонів метиленової та метильної груп відповідно. В спектрі кетону також фіксуються синглети N³-метилю та N⁷-метиленової груп при 3.32 та 5.49 м.ч. відповідно. Сигнали протонів N-фенільного замісника утворюють мультиплет в інтервалі 7.6–7.4 м.ч. інтенсивністю у 5 протонних одиниць. Сигнал ароматичного протону в положенні 8 імідазольного ядра фіксується у вигляді синглету у більш слабкому полі при 7.94 м.ч. Сказане вище повністю відповідає будові кетону 11.

Температуру плавлення визначали відкритим способом на приладі ПТП (М). ¹H ЯМР-спектри знято на приладі Bruker SF-400 (розчинник ДМСО-*d*₆ або ДМСО-*d*₆+CDCl₃, внутрішній стандарт — ТМС). Будову речовин доведено за допомогою елементного аналізу на приладі Elementar Vario L cube. Дані елементного аналізу відповідають розрахованим (табл. 2).

Синтез 8-N-метил-N-бензиламіномеофіліну 2. Суміш 13.0 г (0.005 моль) 8-бромоеофіліну [10], 26.6 мл (0.2 моль) 8-N-метилбензиламіну, 70 мл води та 30 мл пропанолу-2 нагрівали у сталевому автоклаві 5 год при *t*=180 °C. Охолоджували, осад, що утворився, відфільтровували, про-

мивали водою, пропанолу-2 та перекристалізовували із водного діоксану.

Синтез гідразиду 8-N-метил-N-бензиламіномеофілініл-7-ацетатної кислоти 4. Суміш 18.5 г (0.062 моль) 8-N-метил-N-бензиламіномеофіліну 2, 6.57 г (0.062 моль) Na₂CO₃, 8.8 мл (0.1 моль) метилхлорацетату в 150 мл ДМФА кип'ятили 5 год, фільтрували і фільтрат розводили водою до 500 мл. На дні колби утворився олієподібний осад естеру 3. Водний ДМФА виливали, осад в колбі декілька разів промивали новими порціями води, потім додавали 150 мл метанолу, нагрівали до утворення розчину і додавали 10 мл (0.2 моль) гідразину гідрату. Розчин кип'ятили 2 год, додавали 100 мл води, охолоджували, осад відфільтровували, промивали водою і перекристалізовували із водного пропанолу-2.

Синтез (3-метилксантиніл-7-ацетил)-N-фенілгідразинокарботіаміду 6. До гарячої суспензії 9.5 г (0.04 моль) гідразиду 5 у суміші 130 мл діоксану та 90 мл води додавали 6.75 г (0.05 моль) фенілізотіоціанату і кип'ятили 1 год, охолоджували. Додавали 100 мл води, осад відфільтровували, промивали водою, пропанолу-2 та перекристалізовували із водного діоксану.

Синтез (1,3-диметил-8-N-метил-N-бензиламіноксантиніл-7-ацетил)-N-фенілгідразино-

Т а б л и ц я 2

Температури плавлення, виходи та дані елементного аналізу сполук 2, 4, 6–18

Сполука	$T_{пл}, ^\circ C$	Вихід, %	Знайдено вираховано, %				Брутто-формула
			C	H	N	S	
2	156–157	82.9	60.49 60.19	5.32 5.72	23.10 23.40	—	$C_{15}H_{17}N_5O_2$
4	187–188	50.0	54.68 54.98	5.40 5.70	26.70 26.40	—	$C_{17}H_{21}N_7O_3$
6	263–265	91.2	48.55 48.25	4.35 4.05	26.56 26.26	8.29 8.59	$C_{15}H_{15}N_7O_3S$
7	213–215	80.0	56.60 56.90	5.47 5.17	22.42 22.12	6.03 6.33	$C_{24}H_{26}N_3O_3S$
8	>305	64.8	51.00 50.70	3.39 3.69	27.29 27.59	9.32 9.02	$C_{15}H_{13}N_7O_2S$
9	253–255	94.6	59.30 59.00	4.65 4.95	22.64 22.94	6.86 6.56	$C_{24}H_{24}N_8O_2S$
10	245–247	75.6	59.61 59.31	4.00 4.30	22.31 22.01	7.50 7.20	$C_{22}H_{19}N_7O_2S$
11	237–239	63.3	52.35 52.55	4.46 4.16	23.53 23.83	7.49 7.79	$C_{18}H_{17}N_7O_3S$
12	263–264	64.5	49.21 49.51	3.61 3.91	27.47 27.17	7.47 7.77	$C_{17}H_{16}N_8O_3S$
13	248–249	59.3	50.28 50.58	4.31 4.01	22.64 22.94	4.20 7.50	$C_{18}H_{17}N_7O_4S$
14	227–228	53.4	60.15 60.45	5.16 5.46	21.39 21.69	6.51 6.21	$C_{26}H_{28}N_8O_2S$
15	193–195	72.7	57.13 57.43	4.69 4.99	23.40 23.10	5.58 5.88	$C_{26}H_{27}N_9O_3S$
16	139–140	98.2	57.54 57.84	5.33 5.03	19.69 19.99	5.42 5.72	$C_{27}H_{28}N_8O_4S$
17	187–189	50.0	57.43 57.13	4.49 4.79	20.80 20.50	5.57 5.87	$C_{26}H_{26}N_8O_4S$
18	182–184	72.7	57.54 57.84	5.33 5.03	19.69 19.99	6.02 5.72	$C_{27}H_{28}N_8O_4S$

карботіоаміду 7. Розчин 3.7 г (0.01 моль) гідразиду 4, 2.3 г (0.017 моль) фенолізотіоціанату в суміші 20 мл діоксану та 10 мл води кип'ятили 15 хв, охолоджували, осад відфільтровували, промивали водою, пропанолю-2 та перекристалізовували із водного діоксану.

Мас-спектр (1,3-диметил-8-N-метил-N-бензиламіноксантиніл-7-ацетил)-N-фенілгідразінокарботіоаміду (7) (m/z , %): $[M]^+$ 506 (60.5); 371 (37.5); 312 (12.8); 284 (9.2); 283 (7.2); 255 (5.3); 250 (10.4); 224

(33.1); 223 (14.8); 222 (16.1); 220 (34.6); 195 (12.3); 193 (9.1); 165 (12.6); 137 (11.1); 136 (14.1); 135 (99.9); 108 (8.1); 96 (27.3); 77 (59.9); 70 (15.0); 69 (11.9); 67 (13.8); 66 (16.7); 65 (14.2).

Синтез похідних 7-(3-тіо-4-феніл-1,2,4-тріазоліл-5)-метилксантину (8, 9). Суміш 0.01 моль карботіоаміду 6 або 7, 0.6 г (0.015 моль) NaOH та 50 мл води кип'ятили 2 год, охолоджували та фільтрували. До фільтрату додавали концентровану HCl до pH 2. Осад, що утворився, відфільтровували, промивали водою і перекристалізовували із водного ДМФА (8) або водного діоксану (9).

Мас-спектр 8-N-метилбензиламіно-7-(3-тіо-4-феніл-1,2,4-тріазоліл-5)-метилтеофіліну 9 (m/z , %): $[M]^+$ 488 (17.9); 487 (5.2); 300 (5.0); 299 (16.2); 298 (51.8); 297 (34.9); 208 (8.9); 152 (1.5); 123 (1.9); 91 (99.9); 77 (4.7); 55 (1.1).

Алкілювання похідних 7-(3-тіо-4-феніл-1,2,4-тріазоліл-5)-метилксантину (10–18). Розчин 4 ммоль тіотріазолу 8 або 9, 0.18 г (4.4 ммоль) NaOH (для синтезу кислот 17 та 18 брали 0.36 г NaOH), 5 ммоль відповідного галогенопохідного, 20 мл води та 20 мл пропанолю-2 кип'ятили 15–20 хв, відфільтровували, охолоджували та додавали 50 мл води (для синтезу кислот 17 та 18 фільтрат підкислювали концентрованою хлоридною кислотою до pH 2), осад відфільтровували, промивали водою і кристалізували із водного діоксану (11, 12) або водного пропанолю-2 (10, 13–16, 18). Кислоту 17 очищували методом переосадження із водного розчину $NaHCO_3$.

РЕЗЮМЕ. Разработаны простые препаративные методики синтеза 7-(3-тио-4-фенил-1,2,4-триазолил-5)-метилксантина. Изучены его реакции с электрофильными реагентами, что дало возможность получить S-замещенные производные. Структуры синтезированных соединений подтверждены с помощью 1H ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии.

SUMMARY. It was developed a simple preparative methods of synthesis of 7-(3-thio-4-phenyl-1,2,4-triazol-

yl-5)-methylxanthine. Reactions of it with electrophilic reagents were studied, that gave an opportunity to obtain different S-substituted derivatives. The structure of synthesized compound were proved by ^1H NMR-spectroscopy and mass-spectrometry method.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Offen.10238243DE, МПК7C07D473/06, C07D473/08.* - Оубл. 26.10.2011.
2. *Offen. 10238470.3DE, МПК7 C07D473/04, C07D473/06.* -Оубл. 04.03.2004.
3. *Pat. 7361661 US, Int. Cl.A 61 K 31/522, C07D 473/04.* -Оубл. 22.04.2008.
4. *Pat. 7531544 US, Int. Cl.A 61 K 31/522, C 07 D 473/04.* -Оубл. 12.05.2009.
5. *Pat. 2012/0040982US, Int. Cl.A 61 K 31/5377, C 07 D 473/00.* -Оубл. 16.02.2012.
6. *Каплаушенко А.Г.* // Фарм. журн. -2007. -№ 3. -С. 88—91.
7. *Каплаушенко А.Г.* // Запорж. мед. журн. -2007. -9, № 5. -С. 109—112.
8. *Чадова Л.В.* // Там же. -2008. -10, № 2. -С. 109—112.
9. *Пругло С.С., Білай І.М., Білай А.І. та ін.* // Там же. -2009. -11, № 2. -С. 103—106.
10. *Каплаушенко А.Г., Панасенко О.І., Книш С.Г. та ін.* // Мед. хімія. -2009. -11, № 4. -С. 19—23.
11. *Пат. на корисну модель № 37922 Україна, МПК 2006 C 07 D 231/00, C 07 D 249/00, A 61 K 31/41, A 61 K 9/00.* -Оубл. 10.12.2008; Бюл. № 23.
12. *Романенко М.І., Федулова І.В., Прийменко Б.О. та ін.* // Фарм. журн. -1986. -№ 1. -С. 61—62.
13. *Хмелевский В.И., Павлова В.В., Дурницына О.И.* // Мед. промышленность СССР. -1966. -20, № 10. -С. 30—40.

Запорізький державний медичний університет

Надійшла 19.10.2012

УДК 547.514: 542.943

Д.А.Писаненко, Ю.И.Смирнов-Замков, Ю.Е.Климко

КИНЕТИКА ЖИДКОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ 3-АРИЛЦИКЛОПЕНТЕНОВ

Изучена кинетика жидкофазного окисления 3-фенил- и 3-(4-метокси-, этокси-, пропокси- и *n*-бутоксифенил)циклопентенов кислородом в замкнутой системе при 60—95 °С. Определены кинетические параметры реакции и рассчитаны энергии активации, установлены структуры первичных продуктов окисления.

ВВЕДЕНИЕ. Известно, что арилциклопентены в последнее время находят все большее применение в медицине [1, 2]. Однако при использовании этих соединений в медицинской практике следует учитывать их повышенную окисляемость кислородом воздуха, установленную ранее [3] на примере аутоокисления 3-(4-алкоксифенил)циклопентенов. При комнатной температуре и свободном доступе воздуха 3-(4-алкоксифенил)циклопентены превращаются в гидропероксиды, а 3-фенилциклопентен образует ди(3-фенил-2-циклопентенил)пероксид [4]. Особенностью аутоокисления этих циклоалкенов является простой метод препаративного выделения первичных продуктов окисления — кристаллических гидропероксидов, заключающийся в отделении их от оксидатов фильтрованием в вакууме и очистке перекристаллизацией из смеси бензол—петroleumный эфир при умеренном нагревании [3], в то время как многочисленные примеры показывают, что при окислении других углеводородов выделить нестойкие гидропероксиды часто затруднительно [5].

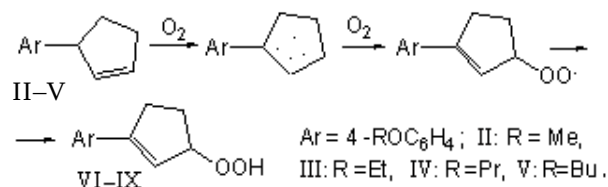
Цель настоящей работы — изучение кинетики окисления 3-арилциклопентенов кислородом и определение кинетических параметров этого процесса.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Необходимый для окисления 3-фенилциклопентен (I) синтезировали реакцией фенилмагнибромидом с 3-хлорциклопентеном, полученным насыщением 1,3-циклопентадиена сухим HCl [6]. Циклоалкены (II–V) синтезировали О-алкилированием алкилбромидом в присутствии этилата натрия 4-(2-циклопентенил)фенола, который получали по описанной методике [7] и очищали перекристаллизацией из petroleumного эфира. Индивидуальность циклоалкенов

I–V проверяли с помощью ГЖХ-анализа на приборе Цвет-102 (5% апиезона L на носителе Inerton N-AW-HMDS, газ-носитель — гелий).

ИК-спектры записывали на приборе UR-20, ПМР-спектры снимали в CCl₄ на спектрометре TESLA BS-487 (80 МГц), внутренний стандарт ГМДС, химические сдвиги измеряли в δ-шкале. Кинетические исследования реакции окисления проводили в замкнутой системе [8], поглощение кислорода контролировали по уменьшению его объема в бюретке. Для каждого опыта использовали 2 мл циклоалкена, степень окисления определяли по количеству поглощенного кислорода в миллимолях на моль циклоалкена.

Отмеченная ранее повышенная реакционная способность 3-арилциклопентенов в реакции окисления может быть связана с тем, что в структуре этих олефинов присутствуют одновременно ароматическое ядро и двойная связь в α-положении к третичному С-атому. В условиях окисления расщепление С–Н-связи у этого атома приводит к образованию резонансно стабилизированного радикала планарной конфигурации, повышенная устойчивость которого связана с тем, что π-электроны ароматического ядра и двойной связи цикла делокализуются с участием частично вакантной орбитали третичного С-атома. Последующая реакция с кислородом приводит к образованию гидропероксидов (VI–IX), как показано на схеме:



Физико-химические константы гидроперок-

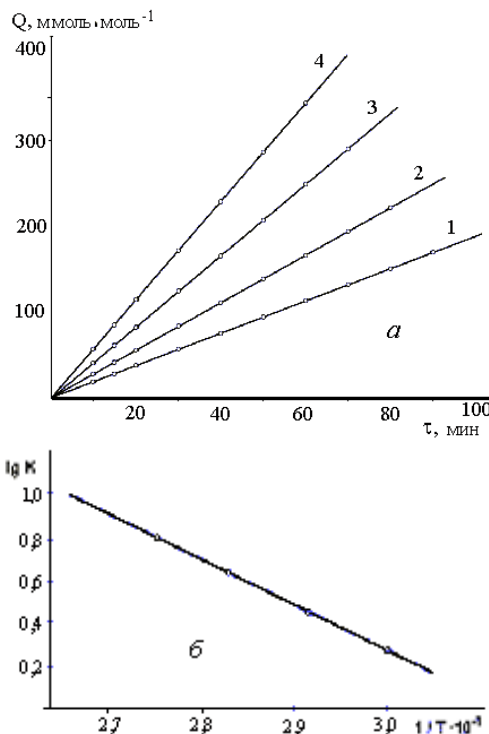
сидов VI–IX приведены в работе [3], а строение, в отличие от ранее приписанного им, установлено с помощью ИК- и ПМР-спектроскопии. В ИК-спектрах этих гидропероксидов присутствуют характерные полосы поглощения при 870–880 ($\nu\text{O}-\text{O}$), 1630–1635 ($\nu\text{C}=\text{C}$) и 3340 (νOH) см^{-1} . Синглет протона гидропероксигруппы в спектре ПМР проявляется при 10.55 м.д., сигнал олефинового протона — при 6.12, метинового протона — при 5.48 м.д., а мультиплеты двух типов метиленовых протонов 5-членного цикла — при 2.15 и 2.75 м.д.

Исследования по кинетике жидкофазного окисления 3-арилциклопентенов I–V кислородом проводили в замкнутой системе, изучая влияние температуры и строения этих олефинов на кинетику процесса. С целью устранения индукционного периода и окисления 3-арилциклопентенов только до гидропероксидов реакцию проводили в присутствии инициатора — гидропероксида 1,1-дифенилэтана в пределах температур 60–95 °C. Один из характерных опытов по исследованию влияния температуры на кинетику окисления представлен на рисунке, а. Кинетические кривые в определенных пределах приближаются к прямым, то есть реакция по поглощенному кислороду описывается нулевым порядком. Константы скорости окисления 3-арилциклопентенов I–V, рассчитанные по экспериментальным данным, приведены в таблице. На основе этих данных были построены графики зависимости $\lg K$ от величины $1/T$ (рисунок, б). Энергии активации, рассчитанные по тангенсу угла наклона прямой зависимости $\lg K = f(1/T)$, представлены в таблице.

Из таблицы видно, что введение алкокси-

Кинетические характеристики окисления 3-(4- RC_6H_4)циклопентенов I–V

Соединение	R	K, ммоль·моль ⁻¹ ·мин ⁻¹ при температуре, °C						E, кДж/моль
		60	70	80	85	90	95	
I	H	6.211	9.019	12.523	—	17.212	—	33.049
II	MeO	1.852	2.921	4.178	—	6.268	—	43.191
III	EtO	—	2.907	4.558	—	6.717	8.258	43.806
IV	PrO	—	—	3.604	4.736	5.399	7.438	49.453
V	BuO	—	—	3.173	4.096	5.385	6.957	56.341



Влияние температуры на скорость поглощения кислорода (Q) при окислении 3-(4-метоксифенил)циклопентена (а) и зависимость $\lg K = f(1/T)$ (б). Температура, °C: 1 — 60, 2 — 70, 3 — 80, 4 — 90.

группы в структуру 3-фенилциклопентена в 3–4 раза снижает скорость окисления, что можно объяснить уменьшением I -эффекта фенильного радикала, под влиянием которого осуществляется диссоциация $\alpha\text{-C}-\text{H}$ -связи цикlopентенильного фрагмента. Энергия активации реакции окисления 3-(4-алкоксифенил)циклопентенов II–V зависит от строения алкильного радикала алкоксигруппы, что также можно связать с изменением ее I - и M -эффектов [9]. Кроме того, низкая энергия активации окисления 3-фенилциклопентена, равная 33 кДж/моль, по сравнению с энергией активации реакции окисления фенилциклопентена, составляющей 104 кДж/моль [8], подтверждает взаимное влияние фенильного радикала и двойной связи цикlopентенильного фрагмента на диссоциацию $\alpha\text{-C}-\text{H}$ -связи и образование резонансно стабилизированного радикала на первой стадии реакции, что заметно влияет на скорость окисления.

РЕЗЮМЕ. Вивчено кінетику рідкофазного окислення 3-феніл- та 3-(4-метокси-, етокси-, пропокси- та *n*-бутоксифеніл)циклопентенів киснем при температурах від 60 до 95 °C і визначено кінетичні параметри реакції. Методами ІЧ- та ПМР-спектрометрії встановлено будову первинних продуктів окислення.

SUMMARY. The kinetics of the liquid phase oxidation of 3-phenyl- and 3-(4-methoxy-, ethoxy-, propoxy- and *n*-butoxyphenyl)cyclopentenes by oxygen at 60—95 °C is studied. The kinetic parameters of this reaction were determined. The structures of primary products of oxidation were determined by IR- and NMR-spectroscopy.

Национальный технический университет Украины
“Киевский политехнический институт”

ЛИТЕРАТУРА

1. *Pat.7713968 US.A61 K31/5377, C07C69/76.* -Publ. 11.05.2010.
2. *Pat.7803797 US. A61 K31/5377, C07C69/76.* -Publ. 28.09.2010.
3. *Сребродольская И.И., Писаненко Д.А., Смирнов-Замков Ю.И. // Журн. орган. химии. -1973.-9, № 3. -С. 637.*
4. *Писаненко Д.А., Смирнов-Замков Ю.И. // Там же. -1985. -21, № 12. -С. 2620—2621.*
5. *Хавкинс Э.Дж. Органические перекиси. -М.;-Л.: Химия, 1964.*
6. *Braun J., Kuhn M. // Ber. -1927. -60. -S. 2551—2557.*
7. *Bader A. // J. Amer. Chem. Soc. -1953. -75, № 23. -P. 5967—5969.*
8. *Писаненко Д.А., Овчинникова Г.К. // Изв. вузов. Химия и хим.технол. -1983. -26, вып. 6. -С. 660—663.*
9. *Беккер Г. Введение в электронную теорию органических реакций. -М.: Мир, 1977.*

Поступила 10.10.2012