

УКРАИНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

№5

Том 78
май
2012

Научный журнал

Основан в январе 1925 года

Выходит 6 раз в год

Зміст

Неорганічна та фізична хімія

- СОЛОПАН С.О., ФАТЕСВ Є.Д., БІЛОУС А.Г. Особливості синтезу слабоагломерованих наночастинок Fe_3O_4 з мікроемульсій 3
- ТИТОВ Ю.О., СЛОБОДЯНИК М.С., КРАЄВСЬКА Я.А. Кристалохімічні критерії існування сполук і фаз Руддлсдена–Поппера типу $A^{III}Ln_nB_n^{III}O_{3n+1}$ 8
- ТРУНОВА О.К., ШОВКОВА Г.В., ВЕЧЕРНІКОВА Е., ГУДИМА А.О., МАКОГРИК Т.О. Металхелатні комплекси $Cu(II)$ з фосфометиламіноянтарною кислотою 14
- ХОМЕНКО Д.М., ДОРОШУК Р.О., ЄГОРОВ О.А., ЛАМІПЕКА Р.Д. Координаційні сполуки міді(II) на основі етилового ефіру 5-(2-піридил)-1,2,4-триазолілоцтової кислоти. Їх кристалохімічні характеристики і можливий механізм утворення 22
- МАЛІНКІН С.О., ПЕНКОВА Л.В., ПАВЛЕНКО В.О. Каталітична активність тетраядерного комплексу міді(II) з топологією молекулярної ґратки в реакції окиснення 3,5-ди-*трет*-бутилпірокатехіну 28
- КУЗНЄЦОВА Т.Ю., СОЛОВЙОВ В.В. Моделювання антиоксидантних властивостей мелатоніну за результатами неемпіричних квантово-хімічних розрахунків 34
- СУДАВЦОВА В.С., КУДІН В.Г., ШЕВЧЕНКО М.О., БЕРЕЗУЦЬКИЙ В.В., ІВАНОВ М.І. Термодинамічні властивості розплавів системи $Al-Ce$ 38

Електрохімія

- СТЕЗЕРЯНСЬКИЙ Е.А., УДОД І.В., ОМЕЛЬЧУК А.О. Катодне відновлення тіосульфатних комплексів міді(I) при надлишку ліганду 42
- КУБЛАНОВСЬКИЙ В.С., ПІКІТЕНКО В.М., РУДЕНКО К.П. Кінетика електровідновлення паладію (II) з гідроксиетилімінодіацетатного електроліту 47

Аналітична хімія

- АНЕЛЬЧИК Г.В., СГОРОВА А.В., АНТОНОВИЧ В.П., АЛЕКСАНДРОВА Д.І., ЛЕОНЕНКО І.І. Визначення флурбіпрофену та напроксену з використанням сенсibilізованої люмінесценції лантанідів 52
- ЩЕРБИНА М.Г., БАЗИЛЮК Я.В., КУЛІЧЕНКО С.А. Концентрування органічних речовин міцелярними фазами іонних та неіонної ПАВ 59

Содержание

Неорганическая и физическая химия

- СОЛОПАН С.А., ФАТЕЕВ Е.Д., БЕЛОУС А.Г. Особенности синтеза слабоагломерированных наночастиц Fe_3O_4 из микроэмульсий 3
- ТИТОВ Ю.А., СЛОБОДЯНИК Н.С., КРАЕВСКАЯ Я.А. Кристаллохимические критерии существования соединений и фаз Руддлсдена–Поппера типа $A^{III}Ln_nB_n^{III}O_{3n+18}$ 8

ТРУНОВА Е.К., ШОВКОВАЯ А.В., ВЕЧЕРНИКОВА Э., ГУДИМА А.О., МАКОТРИК Т.А. Металлхелатные комплексы Cu(II) с фосфометиламиноянтарной кислотой	14
ХОМЕНКО Д.Н., ДОРОЩУК Р.А., ЕГОРОВ О.А., ЛАМПЕКА Р.Д. Координационные соединения меди(II) на основе этилового эфира 5-(2-пиридил)-1,2,4-триазилоуксусной кислоты, их кристаллохимические характеристики и возможный механизм образования	22
МАЛИНКИН С.А., ПЕНКОВА Л.В., ПАВЛЕНКО В.А. Каталитическая активность тетраядерного комплекса меди(II) с топологией молекулярной решетки в реакции окисления 3,5-дигидрот-бутилпирокатехина	28
КУЗНЕЦОВА Т.Ю., СОЛОВЬЕВ В.В. Моделирование антиоксидантных свойств мелатонина по результатам неэмпирических квантово-химических расчетов	34
СУДАВЦОВА В.С., КУДИН В.Г., ШЕВЧЕНКО М.А., БЕРЕЗУЦКИЙ В.В., ИВАНОВ М.И. Термодинамические свойства расплавов системы Al—Ce	38

Электрохимия

СТЕЗЕРЯНСКИЙ Э.А., УДОД И.В., ОМЕЛЬЧУК А.А. Катодное восстановление тиосульфатных комплексов меди(I) при избытке лиганда	42
КУБЛАНОВСКИЙ В.С., НИКИТЕНКО В.Н., РУДЕНКО К.П. Кинетика электровосстановления палладия(II) из гидроксипропилиминадиацетатного электролита	47

Аналитическая химия

АНЕЛЬЧИК А.В., ЕГОРОВА А.В., АНТОНОВИЧ В.П., АЛЕКСАНДРОВА Д.И., ЛЕОНЕНКО И.И. Определение флурбипрофена и напроксена с использованием сенсibilизированной люминесценции лантанидов	52
ЩЕРБИНА М.Г., БАЗИЛЮК Я.В., КУЛИЧЕНКО С.А. Концентрирование органических веществ мицеллярными фазами ионных и неионного ПАВ	59

Contents

Inorganic and Physical Chemistry

SOLOPAN S.A., FATEEV Ye.D., BELOUS A.G. Peculiarities of the synthesis of low-agglomerated nanoparticles Fe ₃ O ₄ from microemulsions	3
TITOV Yu.A., SLOBODYANIK N.S., KRAYEVSKAYA Ya.A. Crystal-chemical criteria of existence of Ruddlesden-Popper compounds and phases A ^{II} L _n B _n O _{3n+1} -type	8
TRUNOVA Ye.K., SHOVKOVAYA A.V., VECHERNIKOVA E., GUDIMA A.O., MAKOTRYK T.A. The metallochelate complexes of Cu(II) with a phosphonomethylaminosuccinic acid	14
KHOMENKO D.M., DOROSCHUK R.O., YEGOROV O.A., LAMPEKA R.D. Copper complexes with 3-(2-pyridyl)-1H-1,2,4-triazole-5-acetic acid ethyl ester, their crystal-chemical characteristics and probable path of formation	22
MALINKIN S.A., PENKOVA L.V., PAVLENKO V.A. Catalytic activity of the tetranuclear Cu(II) grid complex in the oxidation of di-tert-butyl-catecholate	28
KUZNETSOVA T.Yu., SOLOVIEV V.V. Simulation of the antioxidant properties of melatonin on the results of ab initio quantum chemical calculations	34
SUDAVTSOVA V.S., KUDIN V.G., SHEVCHENKO M.A., BEREZUTSKII V.V., IVANOV M.I. Thermodynamic properties of liquid alloys of the Al—Ce system	38

Electrochemistry

STEZERYANSKII E.A., UDOD I.V., OMEL'CHUK A.A. Cathodic reduction of copper(I) thiosulfate complexes with an excess of ligand	42
KUBLANOVSKII V.S., NIKITENKO V.N., RUDENKO K.P. Kinetics of palladium(II) electroreduction from hydroxyethyliminodiacetate electrolyte	47

Analitical Chemistry

ANELCHYK A.V., YEGOROVA A.V., ANTONOVICH V.P., ALEKSANDROVA D.I., LEONENKO I.I. Determination of flurbiprofen and naproxen using sensibilized luminescence of lanthanides	52
SHCHERBYNA M.G., BAZILUK Ya.V., KULICHENKO S.A. Preconcentrating of organic substances by micellar phases of ionic and nonionic surfactants	59

УДК: 546.05:620.3[546.723'722-31]

С.О.Солопан, Є.Д.Фатєєв, А.Г.Білоус

ОСОБЛИВОСТІ СИНТЕЗУ СЛАБКОАГЛОМЕРОВАНИХ НАНОЧАСТИНОК Fe_3O_4 З МІКРОЕМУЛЬСІЙ

Проведено синтез нанорозмірних частинок Fe_3O_4 з мікроемульсій на основі різних типів поверхнево-активних речовин. Показано взаємозв'язок між хімічною будовою поверхнево-активної речовини та розмірами часток, що утворюються. Використовуючи запропоновану методику, отримано слабкоагломеровані наночастинки з вузьким розподіленням та розмірами менше 5 нм. Досліджено магнітні властивості синтезованих наночастинок та показано, що вони проявляють суперпарамагнітні властивості.

ВСТУП. Наночастки та нанорозмірні структури на сьогоднішній день мають широкий науковий та практичний інтерес [1, 5]. Серед цілого ряду проблем, які виникають при розробці та дослідженні наноматеріалів та наноструктур, основна полягає саме в їх синтезі. Існує велика кількість методів синтезу нанорозмірних часток, наприклад, осадження із розчинів, золь-гель синтез, спрей піроліз та ін. [6]. Проте використання зазначених методів синтезу, як правило, приводить до одержання сильноагломерованих наночастинок [7].

Останнім часом особливу увагу дослідників привертають методи синтезу наночастинок, які дозволяють їх ізолювати одна від одної в процесі синтезу. Одними з таких методів є одержання наночастинок з неводних розчинів або з розчинів мікроемульсій [8—10]. Саме синтез з розчинів мікроемульсій дозволяє проводити реакцію утворення речовини в ізольованому об'ємі, розмір якого можна контролювати, змінюючи хімічний склад або концентрацію компонентів мікроемульсій.

У наш час все більш актуальним стають дослідження, присвячені синтезу магнітних наночастинок для біомедичного застосування [11, 12]. Значний науковий і практичний інтерес представляють феромагнітні матеріали на основі сполуки Fe_3O_4 , які можуть застосовуватися в онкології: для діагностики (МРТ-зображення), терапії (доставка засобів генної терапії та звичайних лікарських препаратів) і гіпертермії злоякісних пухлин [13—15]. Для практичного застосу-

вання цих матеріалів необхідно синтезувати нанорозмірні неагломеровані частки з розмірами 5—15 нм, в яких спостерігалась би мала агрегація і які б характеризувались властивостями, близькими до суперпарамагнітних.

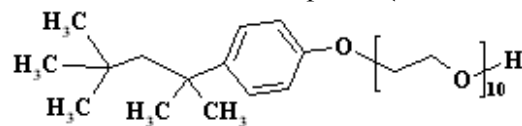
У літературі на сьогоднішній день описана велика кількість методів синтезу феромагнітних матеріалів з розчинів мікроемульсій [16, 17], зокрема і Fe_3O_4 . Проте залишається не з'ясованим питання, яким чином можна контролювати агломерацію часток та їх розмір при синтезі.

Тому метою даної роботи було дослідити особливості синтезу наночастинок Fe_3O_4 з розчинів мікроемульсій різних типів та виявити вплив різних поверхнево активних речовин на властивості синтезованих матеріалів.

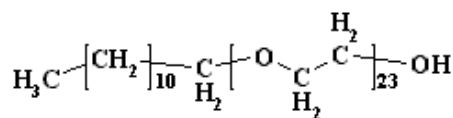
ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТИВ. В якості вихідних реагентів для синтезу нанорозмірних складних оксидів заліза застосовували водні розчини солей металів: FeCl_2 і $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ кваліфікації ч.д.а.

Використовували наступні поверхнево-активні речовини (ПАР):

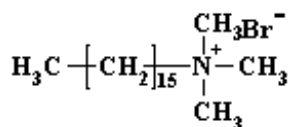
поліоксидетилований алкілфенол (Triton X-100)



поліетилєнглїколь додециловий етер (Brij-35)



цетилтриметиламоній бромід (СТАВ)



Усі реагенти були виробництва фірми Sigma Aldrich, концентрація основної речовини становила не менше 98 %.

В якості масляної фази при створенні мікроемulsії використовували циклогексан кваліфікації х.ч., як ко-ПАР — бутиловий спирт кваліфікації ч.д.а.

Як диспергуюче середовище та розчинник застосовували бідистильовану воду (з концентрацією домішок не більше 10^{-5} – 10^{-6} %).

Для синтезу брали водні розчини хлоридів Fe^{2+} і Fe^{3+} з концентраціями 1.78 і 0.96 моль/л відповідно. В якості осаджувача обраний 25 %-й водний розчин аміаку.

Синтез Fe_3O_4 проводили за схемою, представленою на рис. 1. Співвідношення компонентів при створенні мікроемulsії підбирали у відповідності до методик, описаних в роботах [16, 18–20]. Компоненти мікроемulsії знаходилися у наступному масовому співвідношенні: солі металів — 11, ПАР — 11, циклогексан — 65, бутанол — 13 %.

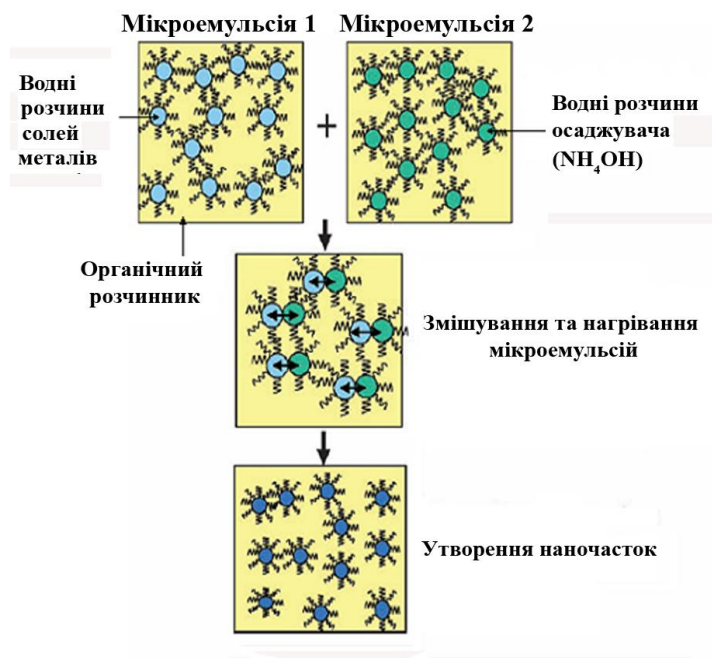


Рис. 1. Схема синтезу наночастинок з мікроемulsії.

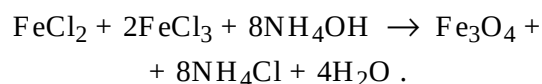
У відповідності до схеми синтезу (рис. 1) мікроемulsії солей металів та осаджувача одночасно зливали впродовж 1 год та піддавали інтенсивному перемішуванню на магнітній мішалці, з нагріванням до 70°C впродовж 3 год.

Отримані частки відділяли за допомогою центрифугування при швидкості 6000 об/хв протягом 15 хв. Продукт промивали дистильованою водою і етиловим спиртом.

Рентгенівські дослідження виконували на дифрактометрі ДРОН-4-07 ($\text{CuK}\alpha$ -випромінювання) в інтервалі $2\theta = 10$ – 150° з кроком зйомки 0.02° та експозицією 10 с. Структурні параметри уточнювали методом повнопрофільного аналізу Рітвельда. Для визначення розмірів та морфології синтезованих часток проводили електронно-мікроскопічні дослідження. Мікрофотографії знімали на трансмісійному електронному мікроскопі JEM-1230 (фірма JEOL, Японія). Для вивчення магнітних властивостей використовували вібраційний магнітометр. Зразки пресували у таблетки та знімали петлі гістерезису при кімнатній температурі.

На першому етапі роботи при синтезі Fe_3O_4 із застосуванням різних типів мікроемulsії було встановлено, що при проведенні синтезу в атмосфері повітря відбувається окиснення двовалентного заліза до тривалентного, що не дозволяє одержати Fe_3O_4 . Так, на рентгенограмах зразків, синтезованих з мікроемulsії на основі СТАВ, в атмосфері повітря спостерігається наявність лише піків Fe_2O_3 та NH_4Cl (рис. 2, а).

Тому подальший синтез проводили в атмосфері аргону з метою запобігання передчасного окиснення двовалентного заліза. Всі вихідні компоненти, а саме Fe^{2+} , Fe^{3+} та NH_4OH , готували в окремих мікроемulsіях, які одночасно зливали в атмосфері аргону при перемішуванні. Було встановлено, що після перемішування суміші вихідних мікроемulsій розчин набуває темного забарвлення, що може вказувати на утворення Fe_3O_4 у відповідності до реакції, приведеної в роботі [21]:



Для повноти проходження реакції су-

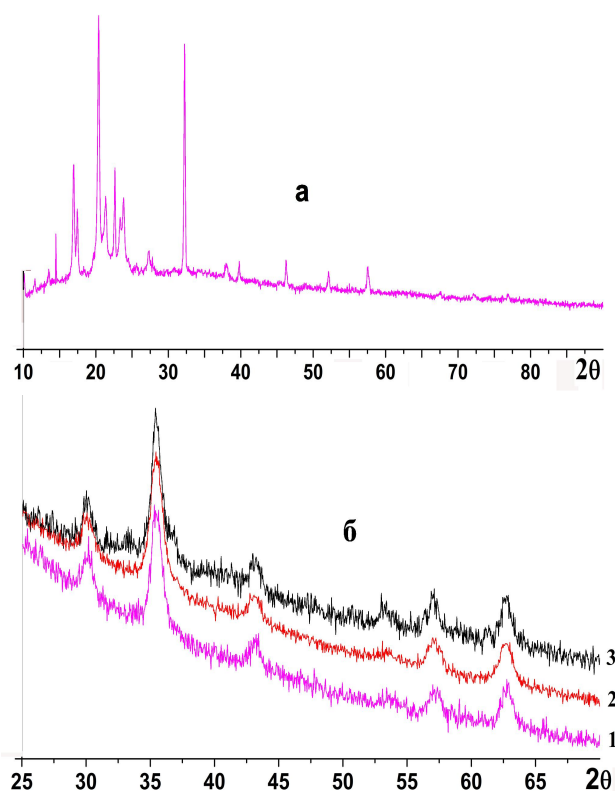


Рис. 2. *a* — Рентгенограма прекурсору, отриманого при синтезі часток Fe_3O_4 в атмосфері повітря з мікроемульсії на основі поверхнево-активної речовини цетилтриметиламонійброміду; *б* — рентгенограми часток Fe_3O_4 , синтезованих в атмосфері аргону з мікроемульсії на основі поверхнево-активних речовин: цетилтриметиламонійброміду (1); Triton X-100 (2); Brij-35 (3). $t = 70^\circ\text{C}$.

міш нагрівали до кипіння (70°C) зі зворотнім холодильником впродовж 30 хв, підтримуючи при цьому інертну атмосферу в реакторі. В результаті при охолодженні відбувалось роздвоювання мікроемульсії з одержанням міцелярної фракції, яка містила наночастки оксиду заліза.

З метою виділення наночасток з отриманого міцелярного розчину його відцентрифугували і промивали осад спиртовим розчином для відмивання поверхнево-активної речовини та хлориду

амонію, який також утворюється в процесі реакції.

На рис. 2, *б* наведено рентгенограми зразків, отриманих з використанням різних типів мікроемульсій. Як видно з представленого рисунка, для всіх зразків спостерігається наявність широких піків. Одержані результати вказують на те, що всі синтезовані зразки є кристалічними та мають нанорозміри.

Розрахунки розмірів синтезованих часток з отриманих рентгенограм проводили за формулою:

$$d = k\lambda/\beta\cos\theta,$$

де k — емпіричний коефіцієнт ($k \sim 1.0$); λ — довжина хвилі випромінювання; θ — дифракційний кут; β — інтегральна напівширина піків дифрактограми.

Результати розрахунків параметрів елементарної комірки та розмірів часток за рентгєнівськими даними приведено в таблиці. Як видно з результатів розрахунків, розмір отриманих часток коливається від 3.5 до 6 нм у залежності від поверхнево-активної речовини.

Для визначення достовірності розрахованих розмірів часток були проведені електронні мікроскопічні дослідження синтезованих зразків (рис. 3). Як показали результати проведе-

Розраховані рентгенографічні параметри кристалічної ґратки та розміри часток

ПАР	a , Å	V , Å ³	d , нм
Triton X-100	8.490(5)	612.064	5.2
Brij-35	8.496(1)	613.292	3.6
СТАВ	8.497(5)	614.967	5.9

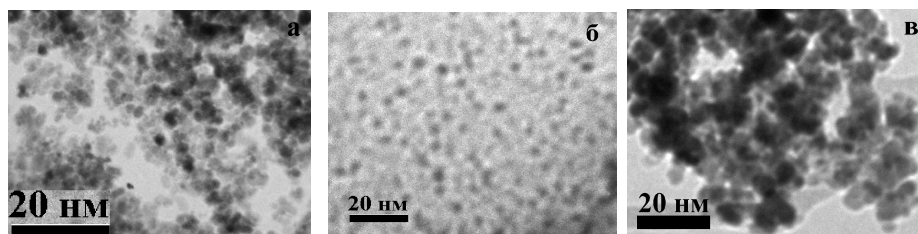


Рис. 3. Мікрофотографії часток Fe_3O_4 , синтезованих з мікроемульсії на основі поверхнево-активних речовин цетилтриметиламонійброміду (*а*), Brij-35 (*б*) та Triton X-100 (*в*).

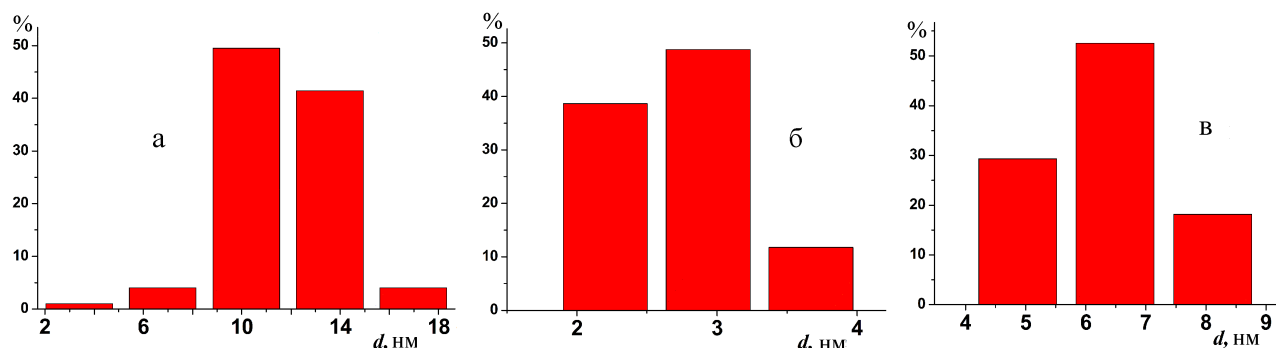


Рис. 4. Діаграми розподілення часток Fe_3O_4 за розмірами. Частки, синтезовані з мікроемульсії на основі поверхнево-активних речовин цетилтриметиламонійброміду (а), Brij-35 (б) та Triton X-100 (в).

них досліджень, всі синтезовані наночастинки є слабкоагломерованими та мають розміри в інтервалі 2—20 нм.

Було проведено розрахунок розподілення часток по розміру за допомогою комп'ютерного моделювання з отриманих мікрофотографій (рис. 4). Встановлено, що найменший розмір часток та найвужче розподілення за розмірами спостерігається в зразках, синтезованих з використанням мікроемульсій на основі Brij-35 (від 2 до 4 нм), на що також вказують результати розрахунків параметрів з рентгенограм (таблиця).

У той же час у зразках, синтезованих з використанням мікроемульсій на основі цетилтриметиламонійброміду, спостерігається значне відхилення від розрахованих розмірів. Для них також спостерігається утворення найбільш великих за розмірами часток в порівнянні з іншими зразками.

Таку закономірність у розмірах часток можна пояснити тим, що цетилтриметиламонійбромід має найбільший гідрофобний ланцюг серед усіх використовуваних поверхнево-активних речовин. В той час як Brij-35 має найдовший гідрофільний ланцюг.

Враховуючи те, що основною метою даної роботи було отримання слабкоагломерованих наночастинок з якомога меншими розмірами, дослідження магнітних властивостей проводили на зразках, синтезованих з мікроемульсій на основі Brij-35, які характеризуються найменшим розміром часток (рис. 5). Як видно з рисунку, характер кривої намагніченості є характерним для ферромагнітних матеріалів, при цьому синтезовані зразки характеризуються малою величиною коерцитивної сили ($H_c = 66 \text{ А/м}$).

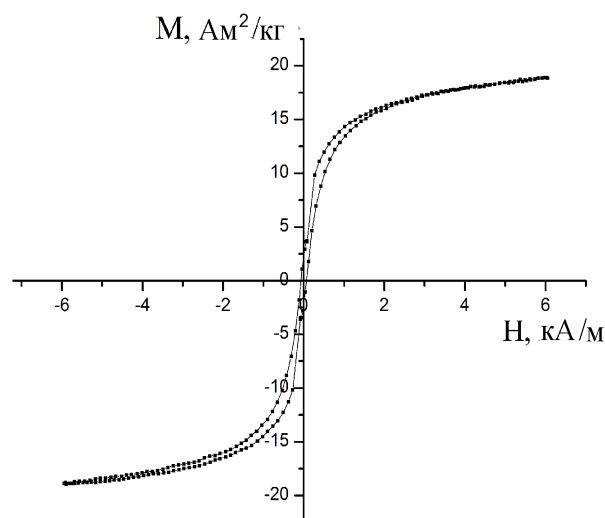


Рис. 5. Залежність намагніченості насичення від магнітного поля часток Fe_3O_4 , синтезованих з мікроемульсії на основі поверхнево-активної речовини Brij-35.

Аналізуючи проведені дослідження, можна сказати, що при синтезі Fe_3O_4 з мікроемульсій найкращими є мікроемульсії на основі неіоногенних поверхнево-активних речовин, які одночасно мають довгі гідрофільні (від 10 атомів) та короткі (до 15 атомів) гідрофобні ланцюги. Використання таких поверхнево-активних речовин дозволяє отримувати наночастки з розмірами менше 5 нм і при цьому вони є слабкоагломерованими. В той же час збільшення гідрофобного ланцюга та зменшення гідрофільного ланцюга призводить до збільшення розмірів часток.

РЕЗЮМЕ. Проведен синтез наноразмерных частиц Fe_3O_4 из микроемульсий с использованием разных типов поверхностно-активных веществ. Показа-

на взаимосвязь между строением поверхностно-активного вещества и размерами образующихся частиц. С использованием предложенной методики получены слабоагломерированные наночастицы с узким распределением и размерами меньше 5 нм. Исследованы магнитные свойства синтезированных наночастиц и показано, что они характеризуются малыми значениями величины коэрцитивной силы.

SUMMARY. Nanosize particles Fe_3O_4 have been synthesized from microemulsions with the use of various types of the surface-active substances. The correlation between the structure of a surface-active substance and the size of forming particles has been shown. Low-agglomerated nanoparticles with a narrow size distribution below 5 nm have been produced by means of suggested technique. Synthesized nanoparticles were studied in terms of their magnetic properties, and shown to display low coercivity magnitudes.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Pradeep T.* Nano: The essentials understanding nanoscience and nanotechnology / Tata McGraw-Hill; New Delhi, 2007, repr. 2008. McGraw Hill. -P. 453.
2. *Третьяков Ю.Д.* // Успехи химии. -2003. -**78**, № 8. -С. 731.
3. *Tessier P.M., Velez O.D., Kalambur A.T. et al.* // Adv. Mater. -2001. -**13**. -P. 396.
4. *Ролдугин В.И.* // Успехи химии. -2004. -**73**, № 2. -С. 123.
5. *Cao Guozhong.* Nanostructures and Nanomaterials - Synthesis, Properties and Applications. -London: World Scientific, 2004. -P. 433.
6. *Rodriguez J.A.* Synthesis properties and applications

of oxide nanomaterials. -New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2007.

7. *Jena P., Khanna S.N., Rao B.K.* Clusters and nano-assemblies: physical and biological systems. -Richmond: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd, 2005. -P. 465.
8. *Liveri V.T.* Controlled synthesis of nanoparticles in microheterogeneous systems. -New York: Springer Science, Business Media, Inc. USA, 2006. -P. 185.
9. *Niederberger M., Pinna N.* Metal Oxide Nanoparticles in Organic Solvents. -Dordrecht; Heidelberg; London; New York: Springer, 2009. -P. 230.
10. *Cushing B.L., Kolesnichenko V.L., O'Connor Ch.J.* // Chem. Rev. -2004. -**104**. -P. 3893—3946.
11. *Gupta K., Gupta M.* // Biomaterials. -2005. -**26**. -P. 3995.
12. *Shinkai M., Ito A.* // Adv. Biochem. Engin/Biotechnol. -2004. -**91**. -P. 191—220.
13. *Ikeda N., Hayashida O., Kameda H. et al.* // Int. J. Hyperthermia. -1994. -**10**. -P. 553—561.
14. *Vasseur S., Dudeut E., Portier J. et al.* // J. Magn. Magn. Mater. -2006. -**302**. -P. 315—320.
15. *Pollert E., Knizek K., Mazusko M. et al.* // J. Magn. Magn. Mater. -2007. -**316**. -P. 122—125.
16. *Fanun M.* Microemulsions: properties and applications. -London: CRC Press, Taylor&Francis Group, 2008. -P. 560.
17. *Connor C.J., Seip C.T., Carpenter E.E. et al.* // Nanostructured Materials. -1999. -P. 65—70.
18. *Pillai V., Kumar P., Multani M.S., Shah D.O.* // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. -1993. -**80**. -P. 69—75.
19. *Herrig H., Hempelmann R.* // Materials Lett. -1996. -**27**. -P. 287—292.
20. *Kida T., Guan G., Minami Y. et al.* // J. Mater. Chem. -2003. -**13**. -P. 1186—1191.
21. *Чалый В.П.* Гидроокиси металлов. -Киев: Наук. думка, 1972. -С. 158.

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

Надійшла 28.12.2011

УДК 548.312.3

Ю.О.Тітов, М.С.Слободяник, Я.А.Краєвська

КРИСТАЛОХІМІЧНІ КРИТЕРІЇ ІСНУВАННЯ

СПОЛУК І ФАЗ РУДДЕСДЕНА–ПОППЕРА ТИПУ $A^{II}Ln_nB_n^{III}O_{3n+1}$

Визначено необхідні критерії реалізації сполук та фаз Руддлесдена–Поппера (РП) типу $A^{II}Ln_nB_n^{III}O_{3n+1}$ із шаруватою перовскітоподібною структурою (ШПС), які враховують геометричний фактор, а також характер хімічних зв'язків у кристалах. Встановлено характер впливу розмірів атомів на будову ШПС сполук РП типу $A^{II}Ln_nB_n^{III}O_{3n+1}$ та з'ясовано фактори, які обумовлюють руйнацію ШПС в ізоморфних рядах цих сполук.

ВСТУП. Цілеспрямований пошук нових оксидних сполук та створення нових функціональних матеріалів на їх основі неможливі без розуміння факторів, які обумовлюють їх стабільність та без визначення і застосування критеріїв їх існування.

На сьогодні достатньо детально проаналізовані кристалохімічні особливості будови та встановлені критерії існування сполук Руддлесдена–Поппера (РП) із шаруватою перовскітоподібною структурою (ШПС) загального складу $A_{n+1}B_n^{IV}O_{3n+1}$ ($n=1-3$) [1]. Відомі в літературі дані щодо критеріїв існування сполук РП типу $A^{II}Ln_nB_n^{III}O_{3n+1}$ ($A_{n+1}B_n^{IV}O_{3n+1}$) обмежені і стосуються в основному лише алюмінатів $A^{II}Ln_nAl_nO_{3n+1}$ [2] та одношарових сполук $A^{II}LnB^{III}O_4$ [3].

Суттєвим недоліком цих робіт є визначення лише геометричних критеріїв існування сполук $A^{II}Ln_nB_n^{III}O_{3n+1}$, хоча реалізація того чи іншого типу структури визначається також ще такими факторами, як тип хімічного зв'язку, координаційні числа атомів, поляризаційні властивості структурних одиниць та інші.

Крім того, обмежене число відомих одно- та особливо двошарових сполук РП типу $A^{II}Ln_nB_n^{III}O_{3n+1}$ із великими ($B^{III} = Sc, In$) тривалентними атомами у В-позиції ШПС не дало авторам роботи [3] змоги достатньо точно визначити нижній геометричний критерій існування одношарових сполук РП $A^{II}LnB^{III}O_4$ та обумовило невизначеність критеріїв існування двошарових сполук РП типу $A^{II}Ln_2B_2^{III}O_7$.

Мета нашої роботи — визначення критеріїв існування сполук РП $A^{II}Ln_nB_n^{III}O_{3n+1}$ на основі узагальнення відомих [1–4] та одержан

них нами [5] даних про сполуки та тверді розчини цього типу та виявлення факторів, які визначають стабільність ШПС у рядах сполук РП $A^{II}Ln_nB_n^{III}O_{3n+1}$.

Встановлення факторів, які обумовлюють морфотропний перехід ШПС у рядах сполук РП $A^{II}Ln_nB_n^{III}O_{3n+1}$, та визначення кристалохімічних критеріїв їх існування проведено з урахуванням впливу таких чинників, як координаційне число атомів типу А і В, співвідношення їх розмірів (R_A/R_B) та характер хімічних зв'язків у полідрах кристалічної ґратки $A^{II}Ln_nB_n^{III}O_{3n+1}$.

Вплив останнього фактора враховувався за допомогою відносної іонності зв'язку (I_{AO}), яка дорівнює відношенню середнього значення ступеня іонності зв'язку А–О (i_{AO}) до суми середніх значень іонностей усіх зв'язків катіон–оксиген у даному кристалі: $I_{AO} = i_{AO}/(i_{AO} + i_{BO})$ і характеризує частку іонності зв'язку А–О у системі всіх зв'язків кристалу. Ступені іонності зв'язків i_{AO} і i_{BO} визначались зі співвідношення $i_{AO(BO)} = f(\Delta X_{A(B)}^k)$ [6], де $\Delta X_{A(B)}^k = X_O^k - X_{A(B)}^k$ — різниця електронегативностей атомів оксигену та атомів типу А, або, відповідно, атомів типу В, по шкалі кристалічних електронегативностей [6].

З урахуванням одержаних нами даних [5], а також даних робіт інших авторів [1–4], величини геометричного критерію ($R_{A_{IX}}/R_{B_{VI}}$) і відносної іонності зв'язку I_{AO} для 72 відомих одношарових сполук та фаз РП типу $A^{II}LnB^{III}O_4$ ($A_{n+1}B_n^{III}O_{3n+1}$ із $n=1$) ($A^{II} = Ca, Sr, Ba$; $Ln = La - Yb$; $B^{III} = Al, Ga, In, Sc, Fe, Co, Ni, V, Mn, Cr$) знаходяться в таких межах:

$$1.473 \leq R_{A_{IX}}/R_{B_{VI}} \leq 2.078,$$

$$0.523 \leq I_{AO} \leq 0.628,$$

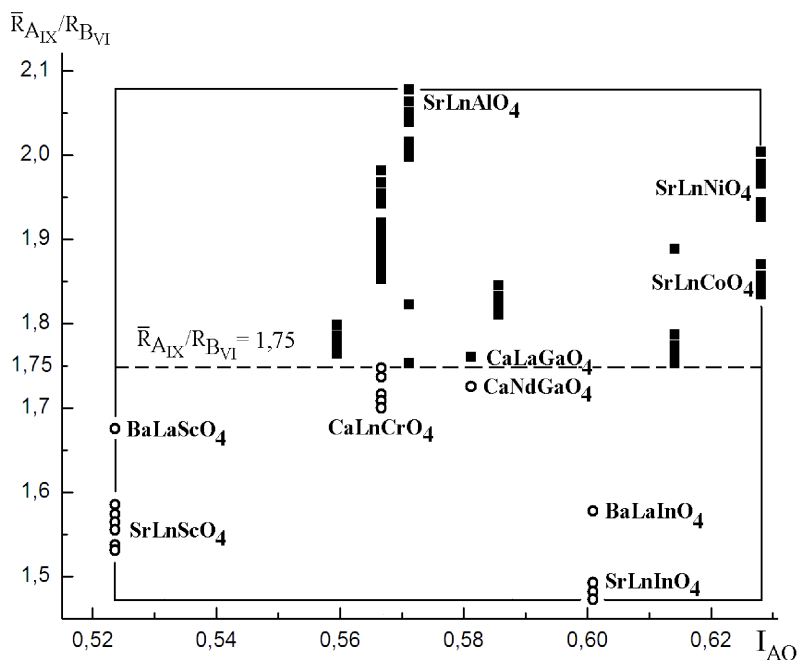


Рис. 1. Область існування одношарових сполук РП типу $A^{II}LnB^{III}O_4$ ($A_{n+1}B_n^{III}O_{3n+1}$ із $n=1$) на діаграмі співвідношення іонних радіусів атомів типів А і В ($R_{A_{IX}}/R_{B_{VI}}$) — відносна іонність зв'язку А—О (I_{AO}) (■ — тетрагональна ШПС (пр.гр. $I4/mmm$), ○ — деформована ромбічна ШПС). Використано систему кристалічних іонних радіусів [7].

а вигляд області їх існування на діаграмі $R_{A_{IX}}/R_{B_{VI}}$ — I_{AO} наведено на рис. 1. Аналіз діаграми показує наявність оберненої залежності між деформацією одношарової ШПС сполук РП типу $A^{II}LnB^{III}O_4$ та співвідношенням розмірів атомів у А- і В-позиціях їх ШПС, що дозволяє чітко розділити область сполук РП типу $A^{II}LnB^{III}O_4$ на дві частини в залежності від наявності чи відсутності деформації їх ШПС. Так, при значеннях $R_{A_{IX}}/R_{B_{VI}} > 1.75$ всі сполуки РП типу, вказаного вище, мають недеформовану тетрагональну ШПС, яка належить до просторової групи $I4/mmm$. У сполуках $A^{II}LnB^{III}O_4$ із $R_{A_{IX}}/R_{B_{VI}} < 1.75$ відбувається пониження симетрії кристалічної ґратки до ромбічної (пр.гр. $Fmmm$, $Cmca$, $Abma$, $Pbca$).

Використання одержаних нами результатів про утворення 12 нових двошарових сполук РП $A^{II}Ln_2B_2^{III}O_7$ із великими тривалентними катіонами B^{III} ($A^{II} = Sr, Ba$; $B^{III} = Sc, In$) [5] разом із відомими даними про існування інших сполук цього типу [1—4] дозволило вперше достатньо повно визначити границі області їх існування. Величини геометричного критерію

($R_{A_{XII}}/R_{B_{VI}}$) і відносної іонності зв'язку I_{AO} для більше ніж 40 двошарових сполук типу $A^{II}Ln_2B_2^{III}O_7$ ($A_{n+1}B_n^{III}O_{3n+1}$ із $n=2$) із надійно встановленим типом просторової групи знаходяться в межах:

$$1.605 \leq R_{A_{XII}}/R_{B_{VI}} \leq 2.262,$$

$$0.519 \leq I_{AO} \leq 0.624,$$

а вигляд області їх існування на двовимірній діаграмі співвідношення іонних радіусів атомів типів А і В ($R_{A_{XII}}/R_{B_{VI}}$) — відносна іонність зв'язку А—О (I_{AO}) наведено на рис. 2.

Аналіз місця розташування двошарових сполук РП типу $A^{II}Ln_2B_2^{III}O_7$ на діаграмі $R_{A_{XII}}/R_{B_{VI}} - I_{AO}$ та типу просторової ґратки їх ШПС також показав наявність безпосередньої залежності деформованості їх кристалічної структури від співвідношення розмірів атомів у А- і В-позиціях ШПС.

Сполуки $A^{II}Ln_2B_2^{III}O_7$ із $R_{A_{XII}}/R_{B_{VI}} \geq 1.87$ мають недеформовану

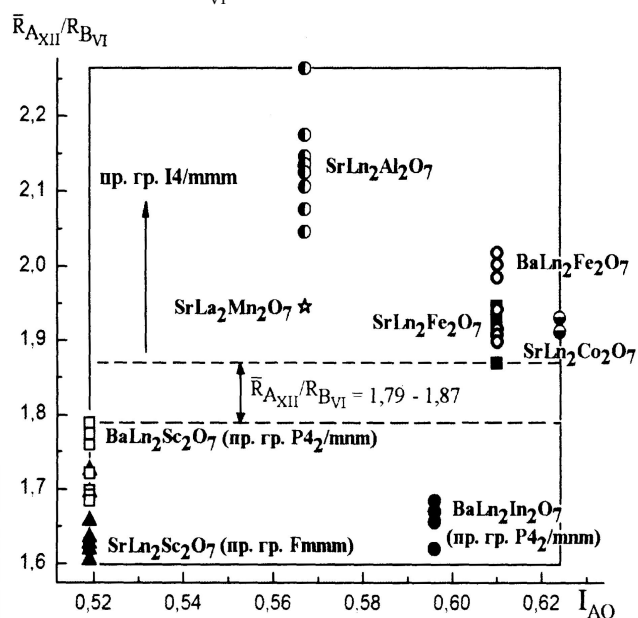


Рис. 2. Область існування двошарових сполук РП типу $A^{II}Ln_2B_2^{III}O_7$ ($A_{n+1}B_n^{III}O_{3n+1}$ із $n=2$) на діаграмі співвідношення іонних радіусів атомів типів А і В ($R_{A_{XII}}/R_{B_{VI}}$) — відносна іонність зв'язку А—О (I_{AO}).

об'ємноцентровану тетрагональну ґратку (пр.гр. $I4/mmm$). При величинах $R_{A_{XII}}/R_{B_{VI}} \leq 1.79$ відбувається поступове пониження симетрії вихідної тетрагональної ґратки від об'ємноцентрованої (пр.гр. $I4/mmm$) до примітивної (пр.гр. $P4_2/mnm$) і далі до ромбічної (пр.гр. $Fmmm$). Пониження симетрії кристалічної ґратки як дво-, так і одношарових сполук РП типу $A^{II}Ln_nB_n^{III}O_{3n+1}$ має місце у випадку великих за розміром катіонів B^{III} (Sc, In) і викликано, як показано в роботі [5], взаємним нахилом октаєдрів BO_6 у перовскітоподібних блоках їх ШПС.

На жаль, визначити точне значення співвідношення $R_{A_{XII}}/R_{B_{VI}}$, при якому починається пониження симетрії кристалічної ґратки сполук РП типу $A^{II}Ln_nB_n^{III}O_{3n+1}$, нам не вдалося. Це викликано тим, що літературні дані про просторову групу деяких сполук $A^{II}Ln_nB_n^{III}O_{3n+1}$ із величинами $R_{A_{XII}}/R_{B_{VI}} = 1.79\text{—}1.87$ (таких як $BaLn_2Mn_2O_7$, $SrLn_2Fe_2O_7$ ($Ln = Sm\text{—}Dy$)) мають суперечливий характер, що викликано, очевидно, можливістю часткової зміни валентного стану атомів B^{III} в їх ШПС.

На основі встановлених в цій роботі критеріїв можна здійснити попередню оцінку можливості існування нових сполук РП ($A^{II}Ln_nB_n^{III}O_{3n+1}$) шляхом співставлення їх величин $R_{A_{IX}}/R_{B_{VI}}$ або $R_{A_{XII}}/R_{B_{VI}}$ та $\bar{i}_{AO}/(\bar{i}_{AO} + \bar{i}_{BO})$ з умовами реалізації відповідних сполук і фаз типу $A^{II}Ln_nB_n^{III}O_{3n+1}$. Так, поза область існування ШПС попадають одношаровий $BaLaAlO_4$ ($R_{A_{XII}}/R_{B_{VI}} = 2.20$), двошарові $CaLn_2In_2O_7$ ($R_{A_{XII}}/R_{B_{VI}} \leq 1.59$), існування ж двошарових $SrLn_2In_2O_7$ ($R_{A_{XII}}/R_{B_{VI}} \leq 1.62$) та $CaLn_2Sc_2O_7$ ($R_{A_{XII}}/R_{B_{VI}} \leq 1.68$) також малоймовірно, оскільки вони знаходяться дуже близько до межі існування ШПС сполук РП типу $A^{II}Ln_nB_n^{III}O_{3n+1}$. Зроблений на підставі визначених критеріїв висновок щодо відсутності вищезазначених сполук РП підтверджується негативними експериментальними результатами їх синтезу.

В цілому, слід відзначити, що для ШПС сполук РП типу $A^{II}Ln_nB_n^{III}O_{3n+1}$ не характерна значна різниця у розмірах атомів A^{II} та B^{III} . Зокрема, не існує жодної одно- або двошарової саммісної сполуки РП типу $A^{II}Ln_nB_n^{III}O_{3n+1}$ із великими атомами типу B^{III} (Sc, In), є двошарові індати $BaLn_2In_2O_7$, а відповідні $SrLn_2In_2O_7$ вже не існують. Вірогідною причиною цього може бу-

ти деформація ШПС сполук РП типу $A^{II}Ln_nB_n^{III}O_{3n+1}$, яка з'являється і зростає із зменшенням співвідношення R_A/R_B (рис. 1, 2), а для сполук $CaLn_nB_n^{III}O_{3n+1}$ ($B^{III} = Sc, In$), в яких катіон типу В є відносно великим у порівнянні із катіоном Ca^{2+} , величина деформації, очевидно, вже перевищує межу стабільності ШПС.

Визначені в цій роботі критерії значно спрощують задачу направленої пошуку та синтезу нових сполук та фаз РП типу $A^{II}Ln_nB_n^{III}O_{3n+1}$, однак слід відзначити, що вони є необхідними, але недостатніми, оскільки ряд зразків загального складу $A^{II}Ln_nB_n^{III}O_{3n+1}$, які їм задовольняють, є неоднотипними. Значна частина цих неоднотипних зразків містять фазу із структурою перовскіту, що цілком очікувано, оскільки за розміром перовскітна область у декілька разів більша областей сполук РП типу $A^{II}Ln_nB_n^{III}O_{3n+1}$, а в координатах ($R_{A_{XII}}$, $R_{A_{IX}}$, $R_{B_{VI}}$, I_{AO}) поля сполук РП типу $A^{II}Ln_nB_n^{III}O_{3n+1}$ знаходяться всередині перовскітної області.

Недостатність визначених критеріїв свідчить про те, що на можливість утворення та існування шаруватих сполук РП типу $A^{II}Ln_nB_n^{III}O_{3n+1}$, крім розмірів та величин електронегативностей атомів типу А і В, впливає ще й ряд інших факторів. До їх числа, безсумнівно, належать особливості кристалічної будови сполук типу $A^{II}Ln_nB_n^{III}O_{3n+1}$, зокрема характер і ступінь деформації їх ШПС.

Вичерпний аналіз впливу цих факторів можливий лише за умов наявності детальних даних про будову ШПС усіх представників декількох рядів сполук РП типу $A^{II}Ln_nB_n^{III}O_{3n+1}$. Досі серед двошарових сполук РП типу $A^{II}Ln_nB_n^{III}O_{3n+1}$ повні структурні дані були відомі лише для одного ряду сполук — алюмінатів $SrLn_2Al_2O_7$ ($Ln = La\text{—}Ho$) [2], що унеможливило пошук загальних закономірностей складу будова ШПС для цієї групи сполук РП. Проте дані роботи [5] щодо можливості одержання та визначення кристалічної структури у представників ще 3 рядів двошарових сполук РП типу $A^{II}Ln_nB_n^{III}O_{3n+1}$ ($SrLn_2Sc_2O_7$ ($Ln = La\text{—}Tb$), $BaLn_2Sc_2O_7$ ($Ln = La\text{—}Gd$) та $BaLn_2In_2O_7$ ($Ln = La\text{—}Nd$)) вперше надали можливість порівняльного аналізу особливостей будови їх ШПС.

Тому одним із завдань цієї роботи став пошук факторів, які обумовлюють морфотроп-

ний перехід ШПС у рядах двошарових сполук РП типу $A^{II}Ln_2B_2^{III}O_7$, зокрема кореляцій між параметрами деформації їх кристалічної структури і місцем розташування границі морфотропного переходу.

Оскільки головною структурною відмінністю ШПС сполук РП типу $A^{II}Ln_2B_2^{III}O_7$ ($A_{n+1}B_n^{III}O_{3n+1}$ із $n=2$) від більш стабільної структури перовскітів $LnB^{III}O_3$ ($Ln = La-Lu$) є наявність міжблочного шару поліедрів AO_9 , можна було припустити, що протяжність рядів двошарових сполук РП типу $A^{II}Ln_2B_2^{III}O_7$ буде визначатись особливостями будови саме цього фрагменту ШПС. Тому головним об'єктом нашого аналізу стали структурні характеристики поліедрів AO_9 .

Співставлення залежностей довжини міжблочної відстані $A-O(2)$ у двошаровій ШПС сполук РП типу $A^{II}Ln_2B_2^{III}O_7$ ($A_{n+1}B_n^{III}O_{3n+1}$ із $n=2$) від величини середнього кристалічного іонного радіусу атомів типу A в поліедрі AO_9 (розрахованого з урахуванням ступеня заповнення цієї позиції атомами A^{II} та Ln) показало, що для всіх рядів двошарових сполук РП типу $A^{II}Ln_2B_2^{III}O_7$ ($A^{II} = Sr, Ba, B^{III} = Al, Sc, In$) характерно поступове скорочення відстані між сусідніми дво-вимірними перовскітоподібними блоками зі збільшенням порядкового номеру РЗЕ. Такий характер цієї залежності буде безсумнівно сприяти дестабілізації сполук РП типу $A^{II}Ln_2B_2^{III}O_7$, оскільки наближає будову їх ШПС до значно більш стабільної тривимірної структури перовскіту.

Результатом зменшення відстані між перовскітоподібними блоками в ШПС представників 4 рядів сполук РП типу $A^{II}Ln_2B_2^{III}O_7$ ($A^{II} = Sr, Ba, B^{III} = Al, Sc, In$), яке відбувається при збільшенні порядкового номеру РЗЕ, є зростання ступеня деформації міжблочних поліедрів AO_9 (рис. 3), що врешті буде призводити до їх руйнації.

Вищенаведені результати дають підставу для припущення, що сумарний вплив зменшення міжблочної відстані $A-$

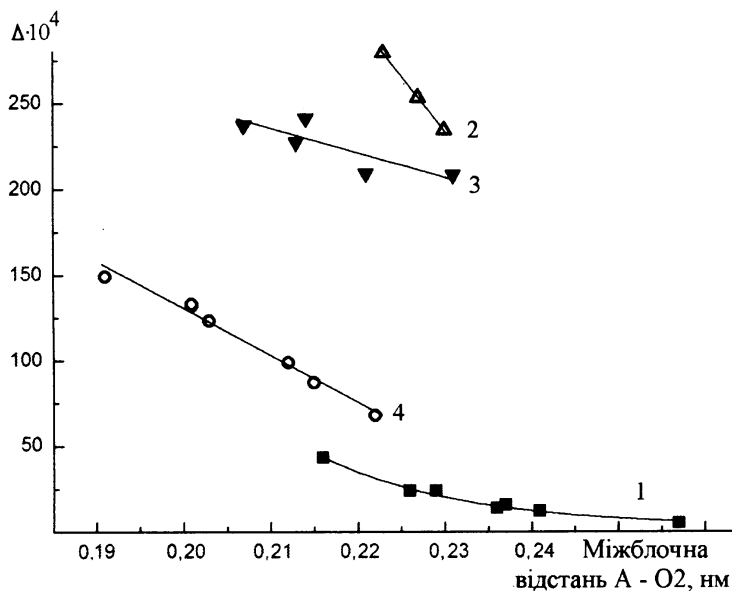


Рис. 3. Залежності ступеня деформації (Δ) поліедрів AO_9 у двошаровій ШПС сполук РП типу $A^{II}Ln_2B_2^{III}O_7$ ($A_{n+1}B_n^{III}O_{3n+1}$ із $n=2$) від довжини міжблочної відстані $A-O(2)$: 1 — $SrLn_2Al_2O_7$ [2]; 2 — $BaLn_2In_2O_7$; 3 — $BaLn_2Sc_2O_7$; 4 — $SrLn_2Sc_2O_7$.

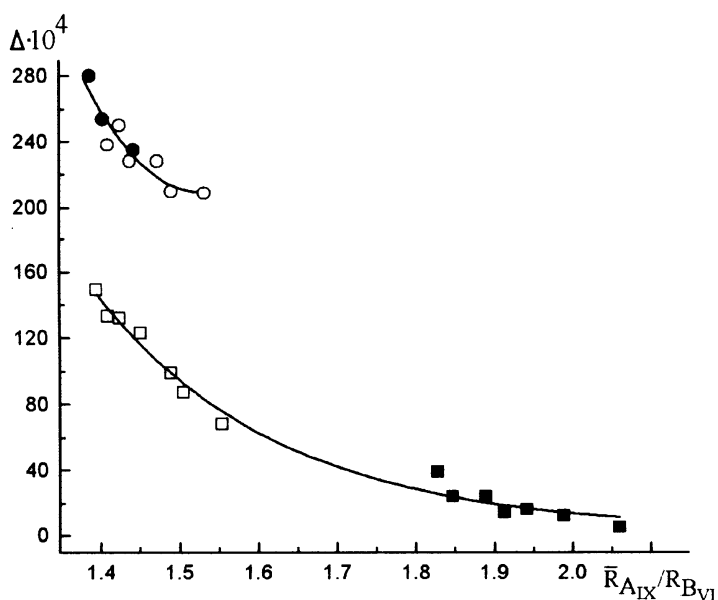


Рис. 4. Залежності ступеня деформації (Δ) поліедрів AO_9 у двошаровій ШПС сполук РП типу $A^{II}Ln_2B_2^{III}O_7$ від співвідношення величини середнього кристалічного іонного радіусу атомів типу A в поліедрі AO_9 (розрахованого з урахуванням ступеня заповнення цієї позиції атомами A^{II} та Ln) до величини кристалічного іонного радіусу атомів B^{III} (R_{AIX}/R_{BVI}): (• — $SrLn_2Al_2O_7$ ($Ln = La-Ho$), • — $SrLn_2Sc_2O_7$ ($Ln = La-Tb$), O — $BaLn_2Sc_2O_7$ ($Ln = La-Gd$), O — $BaLn_2In_2O_7$ ($Ln = La-Nd$)).

O(2) та наростання напруженості в міжблочному шарі поліедрів AO_9 внаслідок збільшення їх деформації і ϵ , очевидно, тим фактором, що обмежує протяжність рядів двошарових сполук РП типу $A^{II}Ln_2B_2^{III}O_7$.

Беззаперечний інтерес становив також пошук кореляцій між ступенем деформації міжблочних поліедрів AO_9 в двошаровій ШПС сполук РП типу $A^{II}Ln_2B_2^{III}O_7$ ($A_{n+1}B_n^{III}O_{3n+1}$ із $n=2$) та розмірами атомів в А- і В-позиціях ШПС.

Аналіз наведених на рис. 4 залежностей $\Delta AO_9 = f(R_{A_{IX}}/R_{B_{VI}})$ підтвердив наше припущення, що одним із основних факторів, які визначають величину ступеня деформації міжблочних поліедрів AO_9 у двошаровій ШПС сполук РП типу $A^{II}Ln_2B_2^{III}O_7$ ($A_{n+1}B_n^{III}O_{3n+1}$ із $n=2$) є розмірні характеристики атомів типів А і В.

Так, результатом збільшення розміру атомів типу В^{III} у рядах сполук $SrLn_2B_2^{III}O_7$ ($B^{III} = Al, Sc$) та $BaLn_2B_2^{III}O_7$ ($B^{III} = Sc, In$) є збільшення ступеня деформації міжблочних поліедрів AO_9 у їх двошаровій ШПС, зростання розміру атомів А^{II} в рядах сполук $A^{II}Ln_2Sc_2O_7$ ($A^{II} = Sr, Ba$) також приводить до суттєвого зростання величини ΔAO_9 .

Узагальнення даних робіт [1—5] також показало, що ще одним, спільним для всіх сполук РП типу $A_{n+1}B_n^{III}O_{3n+1}$ чинником, що суттєво підвищує ступінь деформації поліедрів AO_9 в їх ШПС, є товщина перовскітоподібного блоку. Зокрема, як видно з даних таблиці, при збільшенні числа шарів октаедрів BO_6 у перовскітоподібному блоці з одного до двох величини ΔAO_9 для аналогічних за елементним складом сполук РП типу $A_{n+1}B_n^{III}O_{3n+1}$ зростають в кілька (2—6) разів.

Такий хід залежності $\Delta AO_9 = f(n)$ обумовлений найвірогідніше тим, що зі зростанням числа шарів октаедрів BO_6 у перовскітоподібному блоці будова двовимірної ШПС сполук РП типу $A^{II}Ln_nB_n^{III}O_{3n+1}$ наближається до структури тривимірного перовскіту, що, безсумнівно, сприяє зростанню напруженості на міжблочних границях та збільшенню деформації міжблочного шару поліедрів AO_9 . Очікувані ж значення величин ΔAO_9 для тришарових сполук РП $A^{II}Ln_3B_3^{III}O_{10}$ або двошарового $SrLa_2In_2O_7$ будуть значно більшими, ніж максимально відомі величини ΔAO_9 для сполук РП типу $A^{II}Ln_nB_n^{III}O_{3n+1}$.

Значення величин ступеня деформації * (Δ) поліедрів AO_9 у ШПС відомих та гіпотетичних сполук РП типу $A^{II}Ln_nB_n^{III}O_{3n+1}$

Сполука $A^{II}Ln_nB_n^{III}O_{3n+1}$	n^{**}	$\Delta AO_9 \cdot 10^4$
$SrEuScO_4$	1	20
$SrEu_2Sc_2O_7$	2	132
Неіснуючий " $SrEu_3Sc_3O_{10}$ "	3	>> 130
$BaLaInO_4$	1	106
$BaLa_2In_2O_7$	2	234
Неіснуючий " $BaLa_3In_3O_{10}$ "	3	>> 230
$SrLaInO_4$	1	192
Неіснуючий " $SrLa_2In_2O_7$ "	2	>> 200

* Ступінь деформації поліедрів MeO_n розраховували за формулою: $\Delta = 1/n \sum [(R_i - \bar{R})/\bar{R}]^2$ (R_i — відстані Me—O, $\bar{R}$ — середня відстань Me—O, n — координаційне число) [7]; ** число шарів октаедрів BO_6 у перовскітоподібному блоці.

O_{3n+1} , що власне і унеможливило їх існування.

В цілому одержані результати суттєво підвищують надійність прогнозування нових сполук і фаз РП типу $A^{II}Ln_nB_n^{III}O_{3n+1}$ і представляють безсумнівний інтерес для вирішення задачі цілеспрямованого пошуку та синтезу нових функціональних матеріалів на їх основі. Враховуючи, що сполуки типу $A^{II}Ln_nB_n^{III}O_{3n+1}$ є однією із найбільш численних груп серед сполук РП $A_{n+1}B_n^{III}O_{3n+1}$ із ШПС, одержані результати можуть бути використані також для уточнення області існування решти представників цього сімейства. Аналіз кристалохімічних характеристик двошарових сполук РП типу $A^{II}Ln_2B_2^{III}O_7$ дозволив вперше виявити фактори, які обумовлюють морфотропний перехід ШПС у рядах сполук РП типу $A^{II}Ln_nB_n^{III}O_{3n+1}$.

РЕЗЮМЕ. Определены необходимые критерии реализации соединений и фаз Руддлессдена–Поппера (РП) типа $A^{II}Ln_nB_n^{III}O_{3n+1}$ со слоистой перовскитоподобной структурой (СПС), учитывающие геометрический фактор, а также характер химических связей в кристаллах. Установлен характер влияния размеров атомов на строение СПС соединений РП типа $A^{II}Ln_nB_n^{III}O_{3n+1}$ и определены факторы, обуславливающие разрушение СПС в изоморфных рядах этих соединений.

SUMMARY. Necessary criteria of realization of Ruddlesden–Popper (RP) compounds and phases $A^{II}Ln_nB_n^{III}O_{3n+1}$ -type with layered perovskite-like structure (LPS), which are taking into account the geometrical factor and also character of chemical links in crystals, were determined. Character of influence of the sizes of atoms on construction of LPS of RP compounds $A^{II}Ln_nB_n^{III}O_{3n+1}$ -type is established and the factors causing destruction of LPS in isomorphic series of these compounds were determined.

ЛІТЕРАТУРА

1. Александров К.С., Безносиков Б.В. Перовскиты.

Настоящее и будущее. -Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2004.

2. Зверева И.А. Дис. ... докт. хим. наук. - СПб, 2005.
3. Patel R., Simon C., Weller M.T. // J. Sol. St. Chem. -2007. -**180**, № 1. -Р. 349—359.
4. Powder Diffraction File 2003: PDF – 2, Database Sets 1–89.
5. Краєвська Я.А. Дис. ... канд. хім. наук: -Київ, 2010.
6. Бацанов С.С. // Журн. неорган. химии. -1975. -**20**, № 10. -С. 2595—2600.
7. Shannon R.D. // Acta Crystallogr. -1976. -**A32**, № 5. -Р. 751—767.

Київський національний університет
ім. Тараса Шевченка

Надійшла 19.01.2012

УДК 54-386 : 546.56

Е.К.Трунова, А.В.Шовковая, Э.Вечерникова, А.О.Гудима, Т.А.Макотрик

МЕТАЛЛХЕЛАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ Cu(II) С ФОСФОНОМЕТИЛАМИНОЯНТАРНОЙ КИСЛОТОЙ

Исследованы комплексы меди(II) с фосфонометиламинойантарной кислотой в растворе при соотношении компонентов 1:1, 1:2, 2:1 и $C_{\text{Cu(II)}} = 10^{-3}$ моль/л в широком интервале pH (1—10). Установлено образование комплексов общего состава $\text{Cu}_k(\text{H}_m\text{L})_n(\text{OH})_q$ ($k = 1, 2$; $m = 3-0$; $n = 1, 2$; $q = 0-1$), рассчитаны их константы устойчивости и построены диаграммы распределения. Синтезирован твердый депротонированный комплекс меди, который представляет собой димер состава $\text{Na}_4[\text{Cu}(\text{PMAS})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$. Методами ИК-спектроскопии, ДТА и неколичественной масс-спектрометрии определено, что конечным продуктом разложения комплекса является нестехиометрический гидроксофосфат меди. Показано, что комплексы Cu(II) с H_4PMAS в растворе и твердом состоянии имеют строение искаженного октаэдра, в экваториальной плоскости которого находятся группы CO , PO , NH и H_2O .

ВВЕДЕНИЕ. В последнее время большое количество исследований посвящено изучению систем биометаллов с комплексонами, поскольку в результате их взаимодействия образуются комплексы, проявляющие интересные свойства и высокую биологическую активность. Среди таких лигандов особое место принадлежит смешанным хелантам, сочетающим в своем составе различные кислотные группы (карбоксильные и фосфоновые), наиболее известным является N-(фосфометил)глицин (глифосат) [1].

Представителем аминокарбоксифосфоновых комплексонов является фосфонометиламинойантарная кислота $\text{HOOCCH}_2(\text{COOH})\text{CHNHCH}_2\text{PO}_3\text{H}_2$ (H_4PMAS , H_4L), содержащая дополнительную β -карбоксильную группу по сравнению с молекулой глифосата. Показано [2], что H_4PMAS проявляет высокую комплексообразующую способность к некоторым 3d-металлам, а особенно — к ионам меди. Известно [3], что медь является жизненно важным элементом, поскольку входит в состав многих витаминов, гормонов, ферментов, дыхательных пигментов, участвует в процессах обмена веществ, в тканевом дыхании и т.д. Поэтому целью настоящей работы является исследование комплексов фосфонометиламинойантарной кислоты с ионами меди(II) в растворах и твердом виде.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Фосфонометиламинойантарная кислота была получена по методике, описанной в работе [2]. Для синтеза комплексоната меди использовали сульфат ме-

ди $\text{CuSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ марки х.ч. Точную концентрацию ионов Cu^{2+} определяли методом трилонометрического титрования с индикатором мурексид [4].

Комплексообразование исследовали в растворах методом электронной спектроскопии поглощения (ЭСП) в широком интервале pH (1—10) при комнатной температуре ($20 \pm 2^\circ\text{C}$), постоянной ионной силы ($\mu = 0.1$, KNO_3), соотношениях $\text{Cu(II)} : \text{H}_4\text{PMAS} = 1:1, 1:2, 2:1$ и концентрации $C_{\text{Cu(II)}} = 10^{-3}$ моль/л. Измерение pH проводили на pH-метре 150-МА, точность определения ± 0.05 . Электронные спектры поглощения растворов изучаемых систем снимали на спектрометре Specord M-40 ($50000-11000\text{ см}^{-1}$) в кварцевых кюветах, $l = 1\text{ см}$.

Расчет констант устойчивости и равновесных концентраций комплексных форм в растворе проводили с помощью математической программы CLINP 2.1 [5]. В матрицу для расчета вводили константы диссоциации H_4PMAS , определенные в работе [2].

Твердые комплексонаты исследовали с помощью комплекса приборов — дериватографа NETZSCH STA 409 и квадрупольного масс-спектрометра QMS403/4 (Balzers), позволяющего проводить одновременно термический и неколичественный масс-спектроскопический анализ, регистрируя увеличение парциального давления газообразных продуктов сгорания. Образцы весом около 20 мг ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) нагревали в атмосфере воздуха (расход воздуха 30 мл/мин) в темпе-

ратурном диапазоне 20—530 °С (скорость нагрева 5 °С/мин) с последующим анализом полученных газообразных продуктов.

ИК-спектры образцов до и после ДТА регистрировали на приборе Nicolet Nexus 670 в диапазоне 4000—400 см⁻¹ в виде таблеток с КВг. Спектры ЭПР записывали на ЭПР-спектрофотометре трисантиметрового диапазона PS 100. X фирмы ADANI. Спектры диффузного отражения (СДО) снимали на спектрометре марки Specord M-40 с приставкой для диффузного отражения.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. На рис. 1 приведены ЭСП систем Cu(II)—H₄PMAS при pH 3 и 7 с различным соотношением металл : лиганд (1:1 (1а,б), 1:2 (2а,б) 2:1 (3а,б)). В спектрах поглощения наблюдается широкая полоса в области 700—820 нм, которая соответствует электронному переходу ${}^2E_g \rightarrow {}^2T_g$, что характерно для октаэдрических комплексов меди [6]. По сравнению с поглощением акваиона меди(II) (833 нм) [8] наблюдается смещение максимума поглощения в коротковолновую область, что свидетельствует о прохождении процессов комплексообразования. При увеличении pH для всех изученных систем наблюдается гипсохромный сдвиг максимумов поглощения, что связано с образованием комплексов разного протонного состава. Аналогичное смещение $\lambda_{\max}$ происходит в системах с избытком металла или лиганда относительно соответствующих максимумов в эквимольных системах, что обусловлено образованием бигомоядерных или бис-комплексов соответственно.

Следует также отметить, что в случае системы Cu(II) : H₄PMAS = 2:1 при pH 7 (рис. 1, кривая 3, б) происходит расщепление максимума поглощения, которое, вероятно, связано с расщеплением уровня ${}^2E_g = {}^2B_{1g} + {}^2A_{1g}$ и тетрагональным искажением октаэдрической структуры [7].

С целью получения сведения о количестве молекул лиганда, входящих во внутреннюю координационную сферу комплексов, изучали зависимость оптической плотности (D) от концентрации H₄PMAS при постоянной концентрации C_{Cu²⁺} = 10⁻³ моль/л и значениях pH 3, 5, 7 (метод добавок) (рис. 2) [9]. Как видно из приведенных данных, при всех исследуемых значениях pH величина D увеличивается с возрастанием концентрации лиганда и при C_{H₄PMAS} =

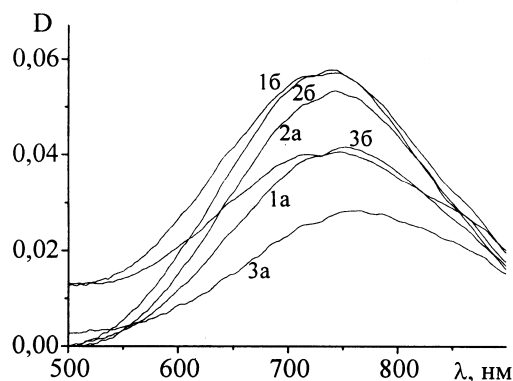


Рис. 1. ЭСП систем Cu(II)—H₄PMAS при pH 3 (а), 7 (б) и соотношении компонентов 1:1 (1), 1:2 (2), 2:1 (3), C_{Cu(II)} = 10⁻³ моль/л.

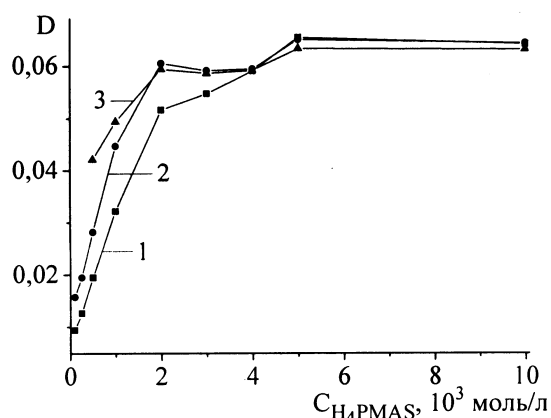


Рис. 2. Зависимость оптической плотности растворов ($\lambda = 746$ нм) в системе Cu(II)—H₄PMAS от концентрации лиганда. pH 3 (1), 5 (2); C_{Cu(II)} = 10⁻³ моль/л.

= 1·10⁻³ моль/л на кривых наблюдается слабо выраженный перегиб, отвечающий образованию эквимольных комплексов CuH_nL. После достижения двукратного избытка H₄PMAS (2·10⁻³ моль/л) на кривых отмечается перегиб, отвечающий соотношению Cu²⁺ : H₄PMAS = 1:2. Постоянные значения оптической плотности в области концентраций лиганда 2—5·10⁻³ моль/л соответствует образованию комплексов состава Cu(H_nL)₂. Небольшое увеличение оптической плотности при C_{H₄PMAS} > 5·10⁻³ моль/л, вероятно, обусловлено возрастанием межмолекулярных взаимодействий с образованием полиядерных комплексов.

Для определения протонного состава образующихся комплексов изучалась зависимость из-

менения оптической плотности от pH растворов для всех исследуемых систем (рис. 3). С ростом pH ход зависимости $D \rightarrow \text{pH}$ для всех исследуемых систем имеет примерно одинаковый характер. В области pH 0.5–3 одинаковое линейное увеличение значения D указывает на

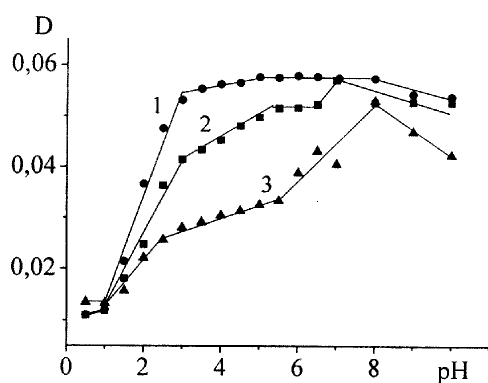


Рис. 3. Зависимость оптической плотности ($\lambda = 746$ нм) от pH для систем: 1 — $\text{Cu}^{2+} : \text{H}_4\text{PMAS} = 1:2$; 2 — $\text{Cu}^{2+} : \text{H}_4\text{PMAS} = 1:1$; 3 — $\text{Cu}^{2+} : \text{H}_4\text{PMAS} = 2:1$.

образование комплексов одинакового протонного состава. При этом точка перегиба на приведенных кривых находится при $\text{pH} \approx 2.85$, что соответствует pK диссоциации карбоксильных групп лиганда ($\text{pK}_{\text{COOH}} = 2.86$ [2]). Следовательно, в этой области pH существует комплекс с дипротонированным анионом H_2L^{2-} . В интервале pH 3–6 оптическая плотность снова возрастает с переходом через максимальное значение при $\text{pH} \approx 5.5$. Это значение pH соответствует константе диссоциации фосфоновой группы H_4PMAS ($\text{pK}_{\text{PO}_3\text{H}} = 5.49$ [2]) и, вероятно, в этих условиях образуются монопротонированные комплексы меди. При дальнейшем увеличении pH (6–10) значения D продолжают возрастать, что свидетельствует об образовании устойчивых депротонированных комплексов, которые доминируют в широком кислотном диапазоне. Для системы $\text{Cu(II)} : \text{H}_4\text{PMAS} = 1:2$ значения D значительно выше, чем для систем 1:1 и 2:1, что, вероятно, связано с образованием более устойчивых бис-комплексов.

Математическая обработка зависимости D от pH для изученных систем позволила установить состав образующихся комплексов и рассчитать их константы устойчивости (табл. 1). Как видно из таблицы, значения констант устойчи-

Т а б л и ц а 1

Константы устойчивости комплексов в системе $\text{Cu(II)}-\text{H}_4\text{PMAS}$ ($C_{\text{Cu(II)}} = 10^{-3}$ моль/л)

Форма комплекса*	$\lg K_{\text{уст}}$		
	1 : 1	1 : 2	2 : 1
CuH_3L	3.15	3.44	—
CuH_2L	10.57	10.84	10.77
CuHL	16.67	15.93	—
$\text{Cu}_2(\text{HL})\text{L}$	18.21	—	—
CuL	21.60	—	—
$\text{CuL}(\text{OH})$	22.12	—	21.27
$\text{Cu}(\text{H}_3\text{L})_2$	—	6.34	—
$\text{Cu}(\text{H}_2\text{L})_2$	—	14.56	—
$\text{Cu}(\text{HL})_2$	—	20.24	—
CuL_2	—	32.80	—
$\text{Cu}(\text{H}_3\text{L})(\text{H}_2\text{L})$	—	12.78	—
$\text{Cu}(\text{H}_2\text{L})(\text{HL})$	—	25.46	—
$\text{CuL}_2(\text{OH})$	—	28.53	—
$\text{Cu}_2\text{H}_3\text{L}$	—	—	3.58
$\text{Cu}_2\text{H}_2\text{L}$	—	—	8.17
Cu_2HL	—	—	13.29
$\text{Cu}_2\text{HL}(\text{L})$	—	—	16.43
Cu_2L	—	—	22.46
$\text{Cu}_2\text{L}(\text{OH})$	—	—	23.15

* Формальные заряды комплексных ионов опущены.

вости закономерно увеличиваются при образовании менее протонированных форм комплексов, что связано с увеличением числа координированных групп или их основности при отщеплении каждого последующего протона. При переходе от монопротонированного к среднему комплексу резкое увеличение констант устойчивости свидетельствует о депротонировании аминогруппы и образовании прочной связи $\text{Cu}-\text{N}$.

По значениям констант устойчивости были рассчитаны диаграммы распределения комплексных форм, образующихся в системе $\text{Cu(II)}-\text{H}_4\text{PMAS}$ в зависимости от pH (рис. 4). Из диаграмм распределения видно, что в исследуемых системах, независимо от соотношения компонентов, комплексообразование начинается в кислой среде с образованием три- и дипротонированных форм комплексов. При $\text{pH} > 3$ доминирующими являются комплексы с HL^{3-} и L^{4-} -анио-

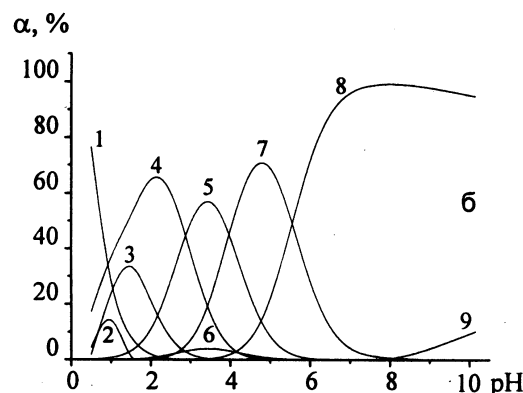
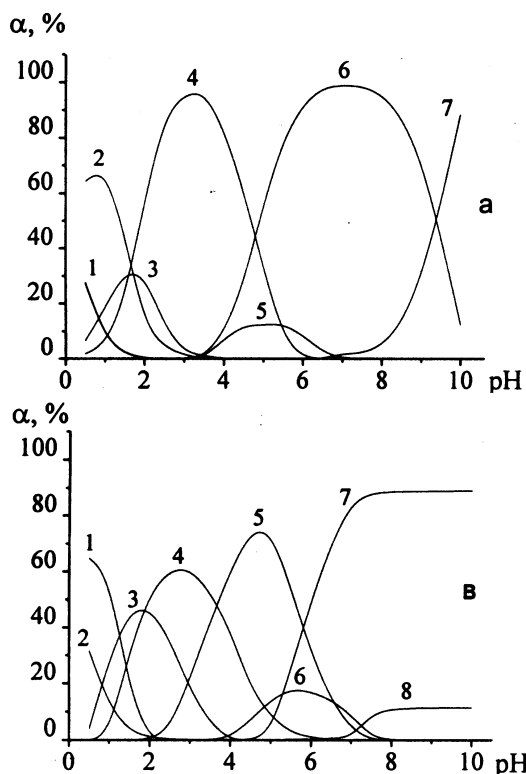


Рис. 4. Диаграммы распределения комплексных форм в системе Cu(II) : H₄PMAS = 1:1 (а), 1:2 (б), 2:1 (в). а: 1 — Cu²⁺; 2 — CuH₃L; 3 — CuH₂L; 4 — CuHL; 5 — Cu₂(HL)(L); 6 — CuL; 7 — CuL(OH); б: 1 — Cu²⁺; 2 — Cu(H₃L)(H₂L); 3 — CuH₂L; 4 — Cu(H₂L)₂; 5 — Cu(H₂L)(HL); 6 — CuHL; 7 — Cu(HL)₂; 8 — CuL₂; 9 — CuL₂(OH); в: 1 — Cu²⁺; 2 — Cu₂(H₃L); 3 — CuH₂L; 4 — Cu₂(H₂L); 5 — Cu₂(HL); 6 — Cu₂(HL)(L); 7 — Cu₂L(OH); 8 — Cu₂L. C_{Cu(II)} = 10⁻³ моль/л.

Т а б л и ц а 2

Значение $\lambda_{\max}$ и функциональные группы лиганда, входящие в экваториальную плоскость комплексов в системе Cu(II)—H₄PMAS

Комплекс	Экваториальные донорные группы	$\lambda_{\max}$, нм		$\Delta\lambda/2$
		рассчитано	най-дено	
CuH ₃ L	PO, 3H ₂ O	782	818	18.0
CuH ₂ L	CO, PO, 2H ₂ O	749	788	19.5
CuL	CO, PO, NH, H ₂ O	672	742	35.0
	2CO, NH, H ₂ O	689		26.5
CuL(OH)	CO, PO, NH, OH	632	717	41.5
Cu(H ₂ L) ₂	2CO, 2PO	673	746	36.5
CuL ₂	2CO, 2NH	623	719	48.0

ном H₄PMAS, существующие в широком диапазоне pH, что, вероятно, связано с образованием связей ц.а. со всеми донорными группами лиганда.

По данным электронной спектроскопии определено ближайшее окружение иона меди в экваториальной плоскости комплексов (табл. 2).

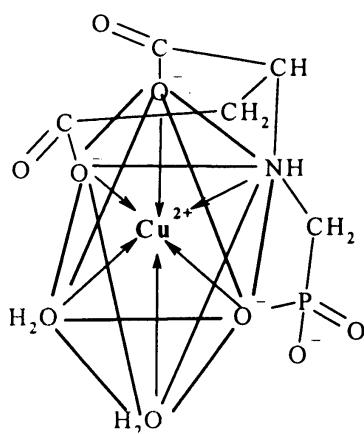
Расчет проводили по формуле:

$$\lambda_{\max} = 10^3 / \sum_{i=4}^4 n_i \bar{v}_i,$$

где $\bar{v}_i$ представляет индивидуальный вклад каждой донорной группы в поле лиганда в комплексе [10, 11]. Смещение максимума поглощения в длинноволновую область обусловлено влиянием донорных атомов в аксиальных положениях полиэдра.

Для комплекса CuL ($\lambda_{\max} = 742$ нм) можно предположить два различных типа экваториального окружения катионов меди (табл. 2, строки 3, 4). Однако в данном случае образуется комплекс, содержащий в экваториальной плоскости группы CO, PO, NH, H₂O, что обусловлено более высоким значением bathochromic shift (742 – 672 = 70 нм) данной формы комплекса. Образование комплексона с экваториальной плоскостью Cu(N–O(CO)–O(PO)–O(H₂O)) хорошо согласуется с пространственным расположением донорных групп фосфометиламиноянтарной кислоты.

Предполагаемое строение эквимолярного комплекса CuL²⁻ представлено ниже:



Для бис-комплексов N-(фосфонометил)глицинатов меди [12, 13] по низким значениям bathochromic смещения в ЭСП предполагалось наличие лишь одного атома азота в экваториальной плоскости комплексоната. Однако для высших комплексов меди с фосфонометиламиноянтранной кислотой высокие значения констант устойчивости комплексов CuL_2 предполагают наличие двух атомов азота в экваториальной плоскости полиэдра. Незначительное смещение максимума в ЭСП в коротковолновую область для CuL_2 , вероятно, обусловлено сильным вкладом донорных атомов в аксиальных позициях, что приводит к образованию искаженного октаэдра и к гипсохромному сдвигу полосы поглощения на 48 нм (на каждую карбоксильную группу). Рассчитанное значение близко к экспериментально найденному для эквимольных комплексов меди с EDTA [11], содержащих два аминных атома в экваториальной плоскости октаэдра.

Для синтеза депротонированного комплекса Cu(II) с H_4PMAS выбраны условия, в которых, согласно диаграммам распределения, данный комплекс является доминирующим. Состав полученного фосфонометиламиносукцината меди устанавливали методом химического анализа и термогравиметрии.

Синтез комплекса осуществляли взаимодействием водных растворов сульфата меди и фосфонометиламиноянтранной кислоты при их эквимольном соотношении и pH 7. Значения pH корректировали введением NaOH. Реакционную смесь нагревали на водяной бане 3 ч. После охлаждения раствора твердый комплексонат осаждали этанолом (выход ~88 %). Резуль-

таты химического анализа комплекса, приведенные ниже, показали, что он выделяется в виде димера и его состав отвечает формуле $\text{Na}_4[\text{Cu}(\text{PMAS})(\text{H}_2\text{O})]_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$.

Элемент	Cu	Na	C	N	H	P
Найдено, %	17.66	12.79	18.69	3.89	3.34	8.62
Рассчитано	17.36	12.76	18.57	3.78	3.40	8.72

В спектрах ЭПР выделенного соединения наблюдается синглетная полоса $g = 2.28$, соответствующая иону Cu^{2+} , расщепление которой свидетельствует об образовании димерного комплекса. Димерное строение характерно для фосфонатов. При координации донорные атомы лиганда занимают лишь 4 координационных места октаэдра, в остальных находятся атомы кислорода фосфоновой группы соседней молекулы лиганда, образующие мостик O–P–O [14].

Гидратный состав комплекса и его термические характеристики определяли методом ДТА (рис. 5). Разложение комплекса Cu(II) с H_4PMAS происходит в несколько стадий, которым на кривой ТГ соответствуют ступеньки, а на кривой ДТГ — сигналы. При температуре 80 °C на кривой ДТГ имеется широкий расщепленный максимум потери массы, сопровождающийся незначительным эндоэффектом (90 °C) на кривой ДТА. При этом на кривой масс-спектра для H_2O в области $t = 90\text{—}120$ °C (с максимумом 108 °C) фиксируется соответствующий сигнал. Величина $-\Delta m_{\text{эксп}}$ на этом участке составляет 6.6 % ($-\Delta m_{\text{теор}} = 6.28$ %), что соответствует отщеплению 2.5 молекул воды. Достаточно широкий температурный интервал дегидратации позволяет заключить, что молекулы воды связаны с комплексным ионом как внутренне-, так и внешнесферно. Начиная с 244 °C происходит постепенное разложение органической части комплекса, сопровождающееся декарбоксилированием и отщеплением аминогрупп в виде соответствующих газообразных оксидов. Этот процесс сопровождается сильным экзоэффектом при 256 °C. В интервале температур 340—410 °C процесс разложения идет бурно с выделением тепла (экзоэффекты при 344 и 404 °C) и значительной потерей массы ($-\Delta m_{\text{эксп}} = 23.3$ %). При этом происходит дальнейшее разрушение органического фрагмента молекулы и окисление углеводородных радикалов. Конечная температура разложения комплекса

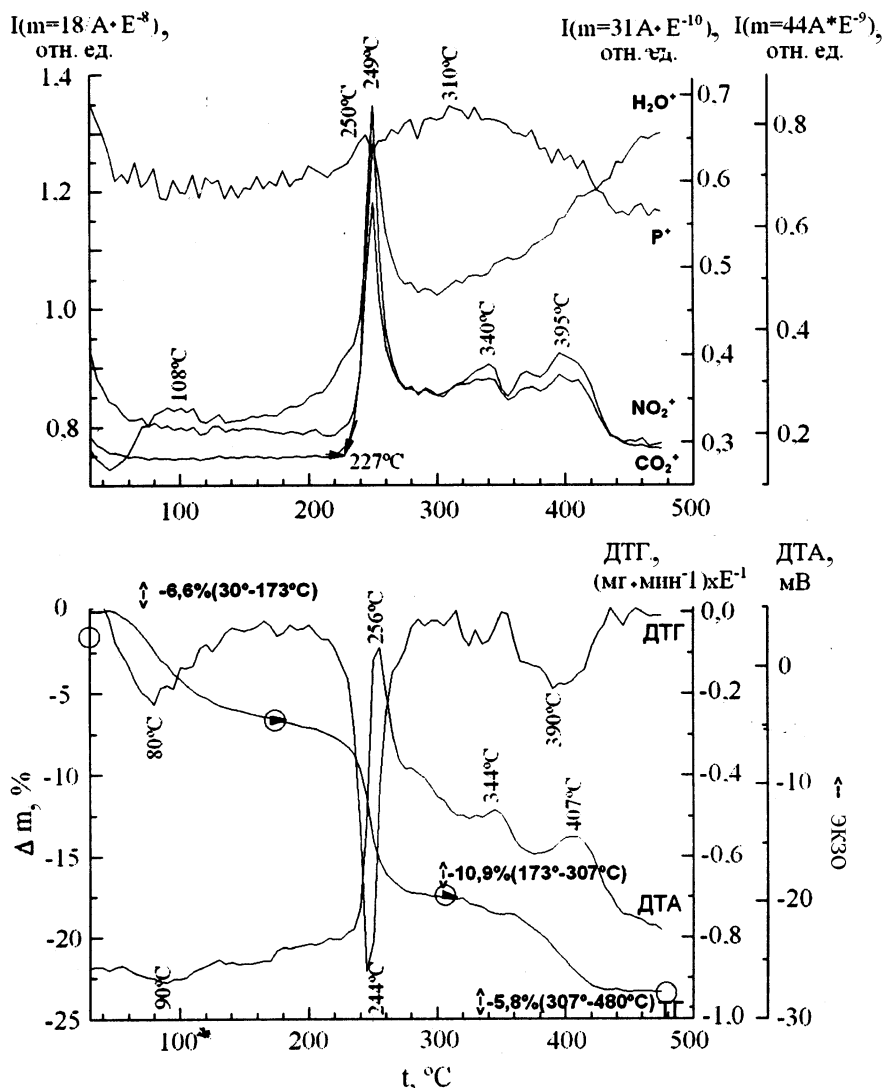


Рис. 5. Термограмма комплекса $\text{Na}_4[\text{Cu}(\text{PMAS})(\text{H}_2\text{O})]_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$.

480 °C. Следует отметить, что процесс термодеструкции комплекса почти не затрагивает фосфоновую группировку, поскольку масс-спектрометрическая кривая, соответствующая фосфору, остается во всем исследуемом температурном интервале практически неизменной. Небольшое увеличение содержания воды в образце при высоких температурах, вероятно, связано с ее образованием из выделяющегося во время разложения водорода и кислорода воздуха. Поэтому конечным продуктом разложения комплекса является нестехиометрический гидроксофосфат меди, что подтверждается данными ИК-спектроскопии (табл. 3) и работы [15].

Для определения геометрии координационного полиэдра фосфометиламиносукцината меди и характера связывания центрального атома с донорными группами лиганда были сняты спектры диффузного отражения и ИК-спектры (до и после ДТА) комплекса. В СДО наблюдается максимум при $\lambda_{\text{max}} = 762$ нм, соответствующий $d-d$ -переходу (${}^2E_g \rightarrow {}^2T_g$) иона меди в октаэдрическом окружении [6]. Небольшой bathochromic сдвиг максимума поглощения в спектрах твердого комплекса по сравнению с ЭСП растворов ($\lambda_{\text{max}} = 746$ нм) указывает на уменьшение степени аксиального искажения, причиной которого может быть усиление акцепторных свойств комплексона за счет димеризации комплекса. Однако при переходе от водных растворов комплекса к его твердому состоянию структура электронных спектров остается прежней из-за отсутствия существенных структурных изменений ближайшего окружения иона меди как в растворе, так и в твердом виде.

Характеристические частоты в ИК-спектрах комплексона и его медного комплексоната приведены в табл. 3. В ИК-спектре комплекса присутствует широкая полоса в области $3400\text{--}3200\text{ см}^{-1}$, которая относится к валентным колебаниям кристаллизационной (3431 см^{-1}) и координированной (3251 см^{-1}) воды [16]. В спектре комплексоната отсутствуют валентные колебания недиссоциированной карбоксильной группы (для H_4PMAS при 1716 см^{-1}), а симметричные и антисимметричные колебания диссоциированных COO^- -групп (1420 и 1616 см^{-1} соответственно) смещены в область низких частот относительно аналогичных полос в спектрах фосфометиламиноянтарной кислоты. При этом разница в положении полос ν_{sCOO^-} и ν_{asCOO^-} в комплексе составляет $\Delta\nu = 223\text{ см}^{-1}$, что

Т а б л и ц а 3

Основные колебательные частоты ИК-спектров и их отнесение в H_4PMAS и ее комплексах с $Cu(II)$, cm^{-1}

Группа	H_4PMAS	$CuPMAS$	$CuPMAS^*$
$\nu(H_2O)$	3423	3431	3438
$\nu(NH)$	3007	2927	—
$\nu(C=O)_{COOH}$	1716	—	—
$\nu_{as}(C=O)_{COO^-}$	1637	1623	—
$\nu_s(C=O)_{COO^-}$	1400	1417	—
$\nu_{as}(PO_3)$	1174	1132	—
$\nu(P=O)$	1070	1055	1043
$\nu_s(PO)$	923	970	962
$\nu(Cu-O)$	—	638; 615	661; 565
$\nu(Cu-N)$	—	463	—

* После ДТА.

свидетельствует о монодентатном характере связывания карбоксильных групп с ионом металла [17]. В спектре комплексоната после ДТА отсутствуют сигналы карбоксильных групп, что связано с их разложением.

Полосы поглощения в области 923—1174 cm^{-1} относятся к колебаниям фосфоновой группы, которые в спектрах комплексах претерпевают существенный сдвиг относительно соответствующих полос для H_4PMAS , что свидетельствует о координации фосфоновых групп ионами меди. Наличие небольшого расщепления сигнала $\nu_{as}(PO_3)$ при 1132 cm^{-1} подтверждает предположение о димерном строении комплекса. Сигналы фосфоновой группы сохраняются после термического анализа, что обусловлено образованием при распаде комплекса фосфатов меди.

В спектре присутствуют полосы при 615 и 638 cm^{-1} , обусловленные ν -колебаниями связей $Cu-O$, а полосе при 463 cm^{-1} соответствуют связи металл-азот.

Таким образом, исследование комплексов $Cu(II)$ с фосфометиламиноянтарной кислотой показало, что в растворе в широком диапазоне pH образуются высокоустойчивые разнопротонированные комплексы общего состава $Cu_k(H_mL)_n(OH)_q$ ($k=1, 2$; $m=3-0$; $n=1, 2$; $q=0-1$). В исследованном твердом депротонированном комплексе медь связана со всеми функциональными

группами — аминным азотом, фосфоновой, карбоксильными и за счет мостиковой функции фосфоновой группы образует димер $Na_4[Cu(PMAS)(H_2O)_2] \cdot 0.5H_2O$.

РЕЗЮМЕ. Досліджено комплекси міді(II) з фосфометиламіноянтарною кислотою в розчині при співвідношенні компонентів 1:1; 1:2; 2:1 та $C_{Cu(II)} = 10^{-3}$ моль/л у широкому інтервалі pH (1—10). Встановлено утворення комплексів загального складу $Cu_k(H_mL)_n(OH)_q$ ($k=1, 2$; $m=3-0$; $n=1, 2$; $q=0-1$), розраховано їх константи стійкості та побудовано діаграми розподілу. Синтезовано твердий депротонований комплекс міді, який є димером складу $Na_4[Cu(PMAS)(H_2O)_2] \cdot 0.5H_2O$. Методами ІЧ-спектроскопії, ДТА і неkilікисної мас-спектрометрії визначено, що кінцевим продуктом розкладу комплексу є нестехіометричний гідроксофосфат міді. Показано, що комплекси $Cu(II)$ з H_4PMAS у розчині і твердому стані мають будову викривленого октаедру, в екваторіальній площині якого знаходяться групи CO , PO , NH і H_2O .

SUMMARY. The complexes of copper(II) with phosphonomethylaminosuccinic acid (H_4PMAS) with a ratio of components 1:1; 1:2; 2:1; $C_{Cu(II)} = 10^{-3}$ mol/l was investigated over a wide pH range (1—10). The formation of the complexes of general formula $Cu_k(H_mL)_n(OH)_q$ ($k=1, 2$; $m=3-0$; $n=1, 2$; $q=0-1$) has been established. Stability constants of complexes has been calculated and diagrams of its distribution are presented. It has been established that the solid deprotonated copper complex is a dimer which composition corresponds to the formula $Na_4[Cu(PMAS)(H_2O)_2] \cdot 0.5H_2O$. By IR spectroscopy, DTA and nonquantitatively mass-spectrometry has been determined that the final product of decomposition of the complex is non-stoichiometric copper hydroxyphosphate. It was shown that complexes of $Cu(II)$ with H_4PMAS have the structure of the distorted octahedron, which have CO , PO , NH groups and H_2O in the equatorial plane of complexes.

ЛИТЕРАТУРА

1. Franz J.E., Mao M.K., Sikorski J.A. Glyphosate. A Unique Global Herbicide. -Washington, DC, ACS Monograph № 189, 1998. -P. 678.
2. Шовкова Г.В., Трунова О.К., Гудима А.О. // Укр. хим. журн. -2010. -76, № 7—8. -С. 79—85.
3. Скальный А.В. Химические элементы в физиологии и экологии человека. -М.: Мир, 2004.
4. Подчайнова В.Н., Симонова Л.Н. Аналитическая химия элементов. Медь. -М.: Наука, 1990.
5. Холин Ю.В. Количественный физико-химический анализ комплексообразования в растворах и на

- поверхности химически модифицированных кремнеземов: содержательные модели, математические методы и их приложения. -Харьков: Фолио, 2000. -С. 264—281.
6. *Hathaway B.J.* // Comprehensive Coordination Chemistry / Eds. G.Wilkinson, R.D.Gillard, J.A.McCleverty. -Oxford: Pergamon Press, 1987. -P. 533—774. -Vol. 5.
7. *Волков С.В., Грищенко В.Ф., Делимарский Ю.К.* Координационная химия солевых расплавов. -Киев: Наук. думка, 1977.
8. *Гордон А., Форд Р.* Спутник химика. -М.: Мир, 1976.
9. *Сапрыкова З.А., Боос Г.А., Захаров А.В.* Физико-химические методы исследования координационных соединений в растворах. -Казань: Изд-во Казан. ун-та, 1988.
10. *Billo E.J.* // Inorg. Nucl. Chem. Lett. -1974. -**10**, № 8. -P. 613—617.
11. *Prenesti E., Daniele P.G., Berto S., Toso S.* // Polyhedron. -2006. -**25**, № 15. -P. 2815—2823.
12. *Paschevskaya N.V., Bolotin S.N., Sklyar A.A. et al.* // J. Mol. Liq. -2006. -**126**. -P. 89—94.
13. *Daniele P.G., De Stefano C., Prenesti E., Sammartano S.* // Talanta. -1997. -**45**. -P. 425—431.
14. *Clearfield A.* // Curr. Opin. Solid. State Mat. Sci. -2002. -**6**, № 6. -P. 495—506.
15. *Лиферович Р.П., Яковенчук В.Н., Пахомовский Я.А. и др.* // Записки Всерос. менделеев. общ-ва, 1997. -№ 4. -С. 80—88.
16. *Накамото К.* ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. -М.: Мир, 1991.
17. *Deacon G.B., Phillips R.J.* // Coord. Chem. Rev. -1980. -**33**, № 3. -P. 227—250.

Институт общей и неорганической химии
им. В.И. Вернадского НАН Украины, Киев
Институт неорганической химии Чешской
академии наук, Прага

Поступила 12.03.2012

УДК 541.49+546.56+547,792

Д.Н.Хоменко, Р.А.Дорошук, О.А.Егоров, Р.Д.Лампека

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ МЕДИ(II) НА ОСНОВЕ ЭТИЛОВОГО ЭФИРА 5-(2-ПИРИДИЛ)-1,2,4-ТРИАЗОЛИЛУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ, ИХ КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И ВОЗМОЖНЫЙ МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ

Синтезированы три координационных соединения меди с этиловым эфиром 5-(2-пиридил)-1,2,4-триазолилукусной кислоты (HL). Два комплекса $\text{Cu}(\text{HL})\text{Cl}_2$ и $\text{Cu}_2(\text{L})_2(\text{ClO}_4)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ исследованы методом рентгеноструктурного анализа. При помощи высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) с масс-спектрометрическим детектированием и данных рентгеноструктурного анализа предложена схема комплексообразования в системе $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2\text{—HL}$.

ВВЕДЕНИЕ. Для целенаправленного синтеза биядерных координационных соединений часто используются лигандные системы, в состав которых входит фрагмент N—N, что делает возможным образование мостика между металлоцентрами. К таким системам относятся триазолы, а также некоторые их производные. Описанию свойств и строения комплексов на основе производных 1,2,4-триазолов посвящено множество статей и обзоров [1, 2]. В них, в основном, исследуются свойства полиядерных координационных соединений переходных металлов, электронные оболочки которых содержат незаполненные электроны, что позволяет использовать их при создании молекулярных магнетиков и накопителей информации [3—5].

Цель работы — показать перспективность использования этилового эфира 5-(2-пиридил)-1,2,4-триазолилукусной кислоты для синтеза биядерных координационных соединений меди и вывести закономерности их образования, поскольку одной из важных задач современной биоинорганической химии является моделирование активного центра протеинов гемоцианина и тирозиназы, содержащих два иона меди [6, 7].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Этиловый эфир 5-(2-пиридил)-1,2,4-триазолилукусной кислоты синтезирован конденсацией гидразида пиколиновой кислоты с хлоргидратом моноимидоэфира малоновой кислоты по известной методике [8].

Синтез координационных соединений осуществлялся следующим образом.

$\text{Cu}(\text{HL})\text{Cl}_2$. Раствор лиганда HL (0.232 г, 1 ммоль) в 5 мл CH_3CN приливали к раствору

$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.173 г, 1 ммоль) в 5 мл CH_3CN . Полученный темно-зеленый раствор оставляли при комнатной температуре на сутки. Образовавшиеся зеленые кристаллы отфильтровывали, сушили на воздухе. Выход $\text{Cu}(\text{HL})\text{Cl}_2$ составлял 71 %.

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_2\text{Cu}$. Найдено, %: C 35.8; H 3.40; N 15.7. Вычислено, %: C 36.03; H 3.30; N 15.28.

$\text{Cu}(\text{L})_2$. К раствору $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.086 г, 1 ммоль) в 50 мл воды прибавляли раствор HL (0.232 г, 1 ммоль) в 50 мл хлороформа и встряхивали в делительной воронке. Нижний слой отделяли и сушили над безводным сульфатом натрия. Хлороформный раствор фильтровали от сульфата натрия, затем растворитель упаривали. Образовавшийся сухой остаток промывали небольшим количеством смеси хлороформ—диэтиловый эфир. Выход $\text{Cu}(\text{L})_2$ составлял 78 %.

$\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{N}_8\text{O}_4\text{Cu}$. Найдено, %: C 50.6; H 4.1; N 21.7. Вычислено, %: C 50.24; H 4.22; N 21.30.

$\text{Cu}_2(\text{L})_2(\text{ClO}_4)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$. К раствору $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.185 г, 0.5 ммоль) в 5 мл CH_3CN приливали раствор HL (0.232 г, 1 ммоль) в 5 мл CH_3CN . Через несколько дней начинали образовываться кристаллы синего цвета. Их отфильтровывали, промывали ацетонитрилом и сушили на воздухе. Выход $\text{Cu}_2(\text{L})_2(\text{ClO}_4)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ составлял 34 %.

$\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{Cl}_2\text{Cu}_2\text{N}_{10}\text{O}_{12}$. Найдено, %: C 36.1; H 3.6; N 15.8. Вычислено, %: C 35.87; H 3.24; N 16.09.

Рентгеноструктурное исследование монокристаллов $\text{Cu}(\text{HL})\text{Cl}_2$ и $\text{Cu}_2(\text{L})_2(\text{ClO}_4)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ проведено при температуре 293 К на дифрактометре Bruker Apex II CCD. При съемке структуры комплекса использовали MoK_α -линии (длина волны 0.71073 Å). Структура соединений

решена прямым методом и уточнена полноатомичным МНК в анизотропном приближении для всех неводородных атомов с использованием программного обеспечения CRYSTALS. Около 50 % атомов водорода локализованы из разностного синтеза Фурье, остальные задавались геометрически [9—13].

Хромато-масс-спектрометрические исследования проводили на приборе Agilent 1100 LC/MSD SL. Использовали градиентное элюирование (подвижная фаза): А — $\text{H}_2\text{O} + 0.1\% \text{HCOOH}$; Б — $\text{CH}_3\text{CN} + 0.1\% \text{HCOOH}$. Колонка Zorbax SB C-18, $l = 30$ мм, $d = 4.6$ мм, размер частиц 1.8 мкм, $t = 40^\circ\text{C}$. В качестве количественного детектора применяли диодную матрицу с длиной волны 215 нм. Идентификацию пиков осуществляли с помощью одноквадрупольного масс-спектрометра с химической ионизацией при атмосферном давлении (APCI).

При приготовлении всех растворов для хроматографических исследований в работе ацетонитрил для хроматографии (фирмы Merck) CuCl_2 и $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ квалификации ч.д.а. использовали без дополнительной очистки, лиганд был дополнительно перекристаллизован из этилового спирта и высушен в вакууме. Исходные растворы солей и лиганда готовили растворением точных навесок в ацетонитриле и в дальнейшем применяли при получении образцов для эксперимента. Соотношение металл : лиганд в образцах изменялось в пределах от 1:0.25 до 1:2.5. После сливания рассчитанных количеств компонентов образцы перемешивали и оставляли до установления динамического равновесия (≈ 24 ч) между исходными веществами и образующимися комплексами (о чем свидетельствует неизменяемость хроматограмм со временем).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Как следует из экспериментальной части, при взаимодействии эквимольных ко-

личеств хлорида меди и HL образуется мооядерный плоскоквадратный комплекс $\text{Cu}(\text{HL})\text{Cl}_2$, тогда как использование для синтеза перхлората меди и двукратного избытка лиганда ведет к биядерному комплексу состава $\text{Cu}_2(\text{L})_2(\text{ClO}_4)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$. Также на основе HL было получено внутрикомплексное соединение $\text{Cu}(\text{L})_2$.

Молекулярное строение $\text{Cu}(\text{HL})\text{Cl}_2$ было установлено методом рентгеноструктурного анализа (рис. 1, а, таблица). Координационное окружение меди в комплексе плоскоквадратное, образовано двумя атомами хлора и двумя атомами азота пиридинового и триазольного циклов

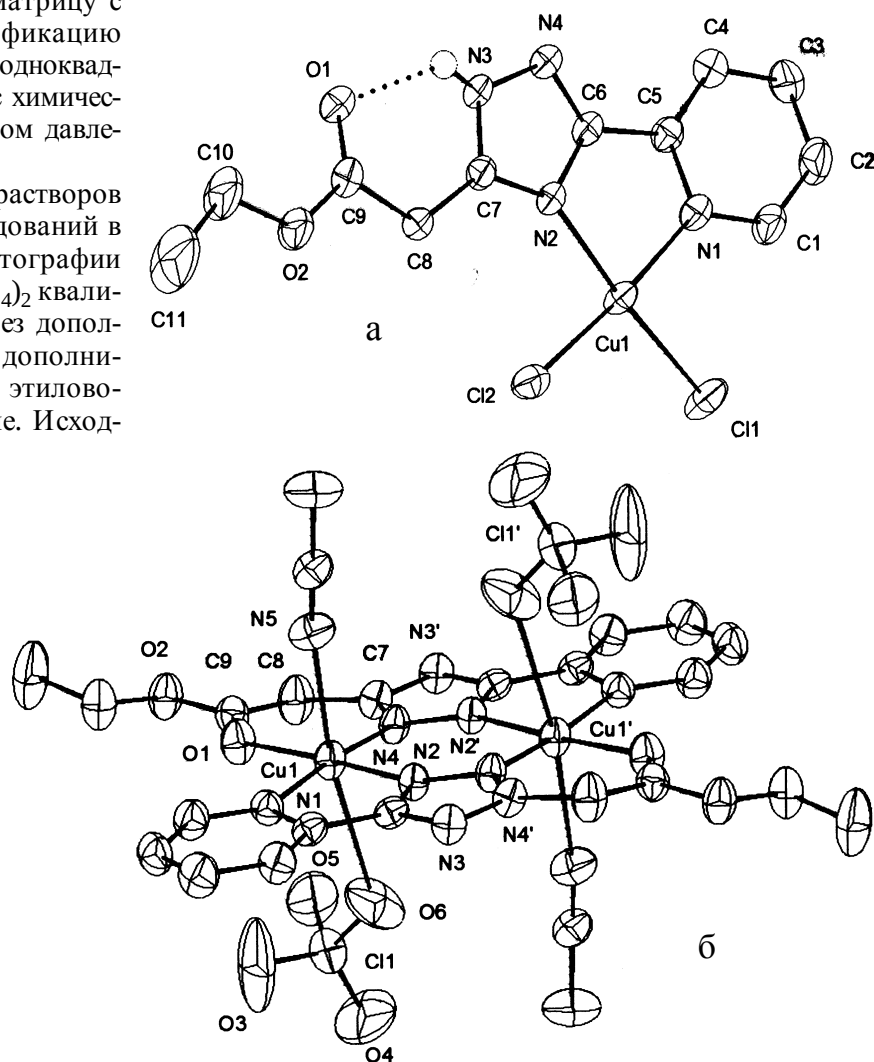


Рис. 1. Молекулярное строение соединений $\text{Cu}(\text{HL})\text{Cl}_2$ (а) и $\text{Cu}_2(\text{L})_2(\text{ClO}_4)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ (б).

Некоторые геометрические характеристики соединений $\text{Cu}(\text{HL})\text{Cl}_2$ и $\text{Cu}_2(\text{L})_2(\text{ClO}_4)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$

Соединение $\text{Cu}(\text{HL})\text{Cl}_2$			
Связь	Длина связи, Å	Связь	Длина связи, Å
Cu(1)–N(1)	2.051(3)	N(1)–C(1)	1.335(4)
Cu(1)–N(2)	2.023(3)	N(1)–C(5)	1.351(4)
O(1)–C(9)	1.196(5)	N(2)–C(6)	1.351(4)
N(3)–N(4)	1.361(4)	N(2)–C(7)	1.335(4)
Валентный угол	Величина угла, °	Валентный угол	Величина угла, °
Cl(1)–Cu(1)–Cl(2)	92.74(4)	C(1)–N(1)–C(5)	117.7(3)
Cl(1)–Cu(1)–N(1)	92.59(8)	N(3)–C(7)–C(8)	125.6(3)
Cl(2)–Cu(1)–N(2)	93.92(8)	C(7)–C(8)–C(9)	115.4(3)
N(1)–Cu(1)–N(2)	80.70(11)	O(1)–C(9)–O(2)	124.4(3)
C(6)–N(2)–C(7)	104.4(3)	O(1)–C(9)–C(8)	126.1(4)
Соединение $\text{Cu}_2(\text{L})_2(\text{ClO}_4)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$			
Связь	Длина связи, Å	Связь	Длина связи, Å
Cu(1)–O(1)	1.993(2)	N(4)–C(7)	1.330(4)
Cu(1)–N(1)	2.023(3)	C(7)–C(8)	1.493(5)
Cu(1)–N(2)	1.964(3)	C(8)–C(9)	1.494(5)
Cu(1)–N(4)	1.931(3)	O(1)–C(9)	1.216(4)
Cu(1)–N(5)	2.387(4)	N(2')–N(4)	1.355(4)
Cu(1)–O(6)	2.782(2)		
Валентный угол	Величина угла, °	Валентный угол	Величина угла, °
O(1)–Cu(1)–N(1)	93.19(12)	N(4)–C(7)–C(8)	124.7(3)
N(1)–Cu(1)–N(2)	81.08(12)	C(7)–C(8)–C(9)	116.3(3)
O(1)–Cu(1)–N(4)	88.85(11)	O(1)–C(9)–C(8)	127.0(3)
N(2)–Cu(1)–N(4)	96.90(11)	Cu(1)–N(4)–C(7)	130.6(2)
Cu(1)–N(2)–N(4)	139.6(2)	Cu(1)–O(1)–C(9)	131.0(3)
Cu(1)–N(4)–N(2')	123.2(2)		

но с образованием пятичленного металлоцикла. Расстояния медь–азот пиридинового и триазольного циклов составляют соответственно 2.051(3) и 2.032(3) Å, а угол NCuN — 80.70(11)°. Система связей $\text{Cu}(1)\text{N}(1-4)\text{C}(1-7)$ практически планарна и ее отклонения от среднеквадратической плоскости не превышают 0.033 Å, диэдральные углы между центральной $\text{Cu}(1)\text{N}(1)\text{N}(2)\text{C}(5)\text{C}(6)$ плоскостью и кольцами $\text{N}(1)\text{C}(1-5)$, $\text{N}(2-4)\text{C}(6-7)$ составляют лишь 1.7 и 2.0° соответственно.

Интересной особенностью данной структуры является существование сильной внутримолекулярной водородной связи (рис. 1) между водородом триазольного кольца и кислородом сложноэфирной группы $\text{N}(3)\text{H}\dots\text{O}(1)$ ($\text{N}\dots\text{O}$ 2.681(4) Å, NHO 126.6°).

В кристаллическом состоянии соединение $\text{Cu}_2(\text{L})_2(\text{ClO}_4)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ является центросимметрическим димером, расстояние $\text{Cu}\dots\text{Cu}$ составляет 3.928(1) Å (рис. 1, б, таблица). Лиганд входит в состав комплекса в депротонированной форме и триазол служил мостиком между двумя металлоцентрами. Координационные полиэдры атомов Cu представляют собой незначительно искривленные октаэдры, образованные двумя ионами L^- в экваториальных положениях и дополненные молекулой ацетонитрила и перхлорат-ионом — в аксиальных. Каждый лиганд образует пяти- и шестичленный металлоцикл с разными атомами меди. Координация ионами металлов происходит через азот пиридинового кольца, N^1 и N^2 триазола, а также карбонильный кислород сложноэфирной группы. Отклонения валентных углов при атомах Cu от идеальных значений 90.0 и 180.0 составляют 1.1—9.8°. Центральный шестичленный металлоцикл $\text{Cu}(1)\text{N}(2)\text{N}(4')\text{Cu}(1')\text{N}(2')\text{N}(4)$ в $\text{Cu}_2(\text{L})_2(\text{ClO}_4)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ идеально плоский.

Для более детального исследования систем Cu^{2+}/HL изучали хроматограммы растворов с постоянной концентрацией соли металла (CuCl_2 или $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$) и различными кон-

центрациями HL . Соотношение метал : лиганд изменялось в пределах от 1:0.25 до 1:2.5.

Хроматограмма чистых CuCl_2 и $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ в условиях эксперимента характеризуется наличием двух пиков, что может быть обусловлено образованием сольватов меди разного состава. В обоих случаях при добавлении небольших количеств лиганда к раствору соли наблюдается уменьшение интенсивности исходных пиков, а также появление новых.

В случае CuCl_2 на хроматограмме образца с мольным соотношением металл:лиганд 1:0.25 наблюдается несколько пиков, появление которых можно объяснить образованием различных комплексов. Дальнейшее увеличение концентрации лиганда в исследуемых растворах вызывает уменьшение интенсивности всех пиков, кроме одного. Так, хроматограмма для системы, в которой мольное соотношение металл : лиганд составляет 1:2.5, характеризуется присутствием одного пика. Полученные результаты могут указывать на доминирование комплекса одного состава уже при соотношении металл : лиганд 1:0.5. Такой характер хроматограмм можно объяснить также тем, что в условиях эксперимента разность времени выхода комплексов незначительна и их пики сливаются в один. Следует отметить, что масс-спектрометрические исследования продукта(ов) комплексообразования показали присутствие молекулярного иона, который отвечает комплексу состава $\text{Cu}(\text{L})_2$.

Более информативными оказались результаты, полученные при исследовании хроматограмм с различным соотношением $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ и HL (рис. 2). В данном случае наблюдаются четыре пика, интенсивность которых изменялась в зависимости от количества добавленного лиганда. Добавление HL к раствору соли обуславливает появление на хроматограмме пика вещества со временем выхода t 1.132 мин. При дальнейшем же увеличении концентрации лиганда на хроматограмме появляются пики с t 1.023, 1.186, 1.324 мин. Одновременно с этим интенсивность пика с t 1.132 мин уменьшается. Хроматограмма на рис. 2, *г, д*, которая отвечает мольному соотношению металл:лиганд 1:2 и

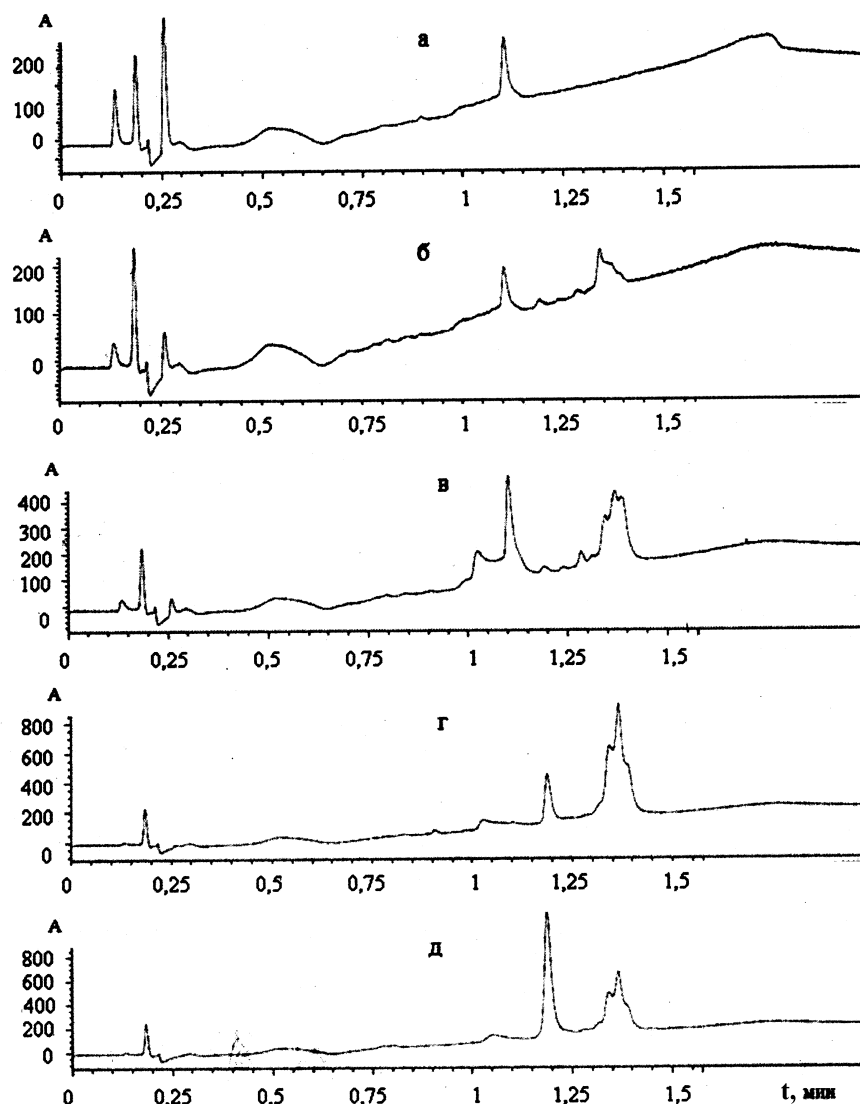


Рис. 2. Хроматограммы растворов (растворитель CH_3CN) состава $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2/\text{HL}^1$ с различным начальным соотношением компонентов: *а* — 1/0.5; *б* — 1/1; *в* — 1/1.5; *г* — 1/2; *д* — 1/2.5.

1:2.5 соответственно, характеризуется наличием только двух пиков. Масс-спектры этих продуктов показали присутствие молекулярных ионов, которые можно отнести к соединениям состава и строения, приведенным на рис. 3.

Таким образом, комплекс проведенных исследований, а именно РСА координационных соединений, выделенных в кристаллическом состоянии, и данные ВЭЖХ для систем Cu^{2+}/HL , с нашей точки зрения, позволяют предложить схему взаимодействия $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ и HL

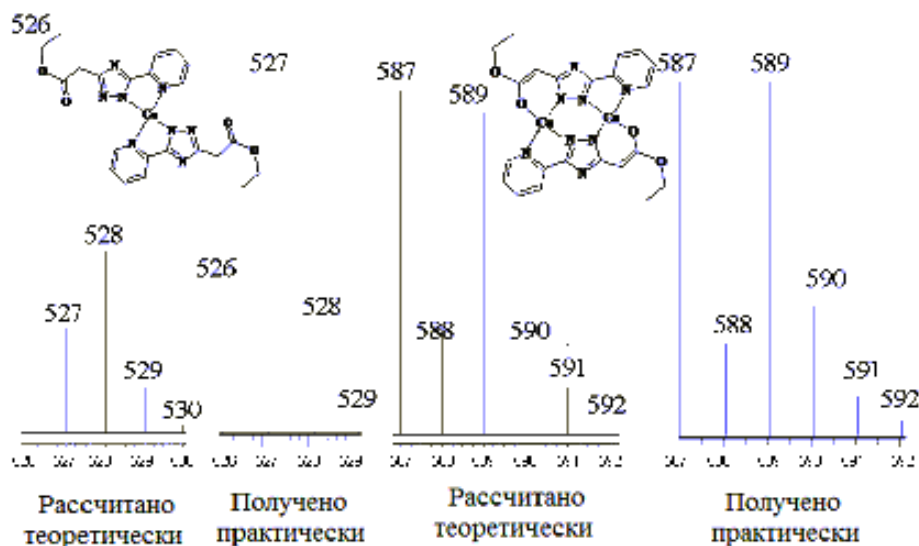


Рис. 3. Масс-спектры продуктов реакции и предложенные структуры, которые соответствуют наблюдаемым молекулярным ионам.

(рис. 4). Пик при t 1.324 мин отвечает выходу $\text{Cu}_2(\text{L})_2(\text{ClO}_4)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$, а при 1.186 мин — нейтрального $\text{Cu}(\text{L})_2$.

На основании сказанного выше можно заключить, что при достаточном избытке HL при взаимодействии с Cu^{2+} независимо от противоиона образуется $\text{Cu}(\text{L})_2$. Это соединение выделено в индивидуальном виде экстракцией в хлороформ. Образование $\text{Cu}(\text{L})_2$ в растворе ацетонитрила происходит через промежуточные соединения, структура

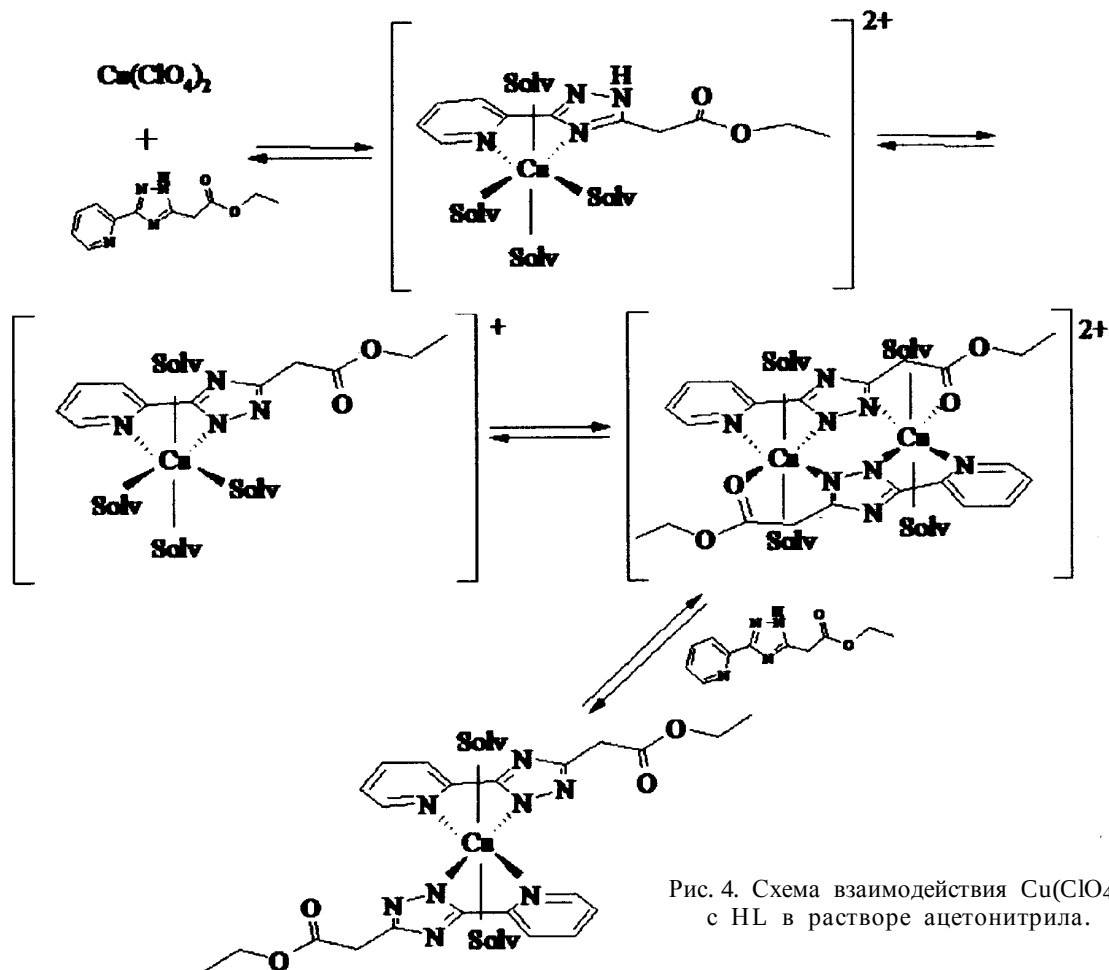


Рис. 4. Схема взаимодействия $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ с HL в растворе ацетонитрила.

которых зависит от используемого противоиона. В частности, можно утверждать, что при использовании в качестве исходной соли $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ синтез $\text{Cu}(\text{L})_2$ осуществляется через промежуточный биядерный комплекс. Данный факт также свидетельствует о том, что этиловый эфир 5-(2-пиридил)-1,2,4-триазолилуксусной кислоты, а также системы со схожим расположением донорных атомов можно применить для получения биядерных комплексов меди.

РЕЗЮМЕ. Синтезовано три координаційні сполуки міді з етиловим ефіром 5-(2-піридил)-1,2,4-триазолілоцтової кислоти (HL). Два комплекси $\text{Cu}(\text{H-L})\text{Cl}_2$ та $\text{Cu}_2(\text{L})_2(\text{ClO}_4)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ досліджено методом рентгеноструктурного аналізу. За допомогою високоефективної рідинної хроматографії (ВЕРХ) з мас-спектрометричним детектуванням і даних рентгеноструктурного аналізу запропоновано схему комплексоутворення в системі $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2\text{—HL}$.

SUMMARY. Three copper complexes on the basis of 5-(2-pyridyl)-1,2,4-triazolylacetic have been synthesized. The X-ray diffraction study was carried out for the compounds $\text{Cu}(\text{HL})\text{Cl}_2$ and $\text{Cu}_2(\text{L})_2(\text{ClO}_4)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$. The paths of complex formation were proposed on the basis of LC/MS and X-Ray data.

Киевский национальный университет
им. Тараса Шевченко

ЛИТЕРАТУРА

1. Klingele M.H., Brooker S. // *Coord. Chem. Rev.* -2003. -**241**, № 1–2. -P. 119—132.
2. Kitchen J.A., Brooker S. // *Ibid.* -2008. -**252**, № 18–20. -P. 2072—2092.
3. Prins R., Paul J.M., Birker W.L. et al. // *Inorg. Chem.* -1985. -**24**. -P. 4128—4133.
4. Matouzenko G.S., Bousseksou A., Borshch S.A. et al. // *Ibid.* -2004. -**43**, № 1. -P. 227—236.
5. Moliner N., Gaspar A.B., Carmen Muoz M. et al. // *Ibid.* -2001. -**40**, № 16. -P. 3986—3991.
6. Klingele J., Decherta S., Meyer F. // *Coord. Chem. Rev.* -2009. -**253**. -P. 2698—2741.
7. Selmechi K., Reglier M., Giorgi M., Speier G. // *Ibid.* -2003. -**245**. -P. 191—201.
8. Хоменко Д.Н., Дорошук Р.А., Лампека Р.Д. // *Укр. хим. журн.* -2009. -**75**, № 7. -С. 30—34.
9. Kuleshova L.N., Zorkii P.M. // *Acta Crystallogr. B.* -1981. -**37**, № 7. -P. 1363—1366.
10. Bertolasi V., Gilli P., Ferreti V., Gilli G. // *Ibid.* -1995. -**51**, № 3. -P. 1004—1015.
11. Sheldrick G.M. SADABS: Program for scaling and correction of area detector data. -University of Gotttingen, Germany, 1996.
12. Watkin D.J., Prout C.K., Carruthers J.R., Betteridge P.W. CRYSTALS Issue 10. Oxford: Chemical Crystallography Laboratory, University of Oxford, 1996.
13. Carruthers J.R., Watkin D.J. // *Acta Crystallogr. A.* -1979. -**35**, № 3. -P. 698—699.

Поступила 19.12.2011

УДК 54-386+542.943'7+546.562

С.О.Малінкін, Л.В.Пенкова, В.О.Павленко

**КАТАЛІТИЧНА АКТИВНІСТЬ ТЕТРАЯДЕРНОГО КОМПЛЕКСУ МІДІ(II)
З ТОПОЛОГІЄЮ МОЛЕКУЛЯРНОЇ ГРАТКИ
В РЕАКЦІЇ ОКИСНЕННЯ 3,5-ДИ-ТРЕТ-БУТИЛПІРОКАТЕХІНУ**

Показано, що комплекс $[\text{Cu}_4(\text{KA})_4(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (1), де КА — двічі депротонована 3-ацетил-4-метил-1*H*-піразол-5-карбонова кислота, виявляє каталітичну активність у реакції окиснення 3,5-ди-*трет*-бутилпірокатехіну (ДТБК) молекулярним киснем. За результатами фізико-хімічних методів дослідження виявлено, що комплекс 1 у розчині дисоціює на біядерні комплексні частинки, які й беруть участь в каталітичних перетвореннях. Кінетична поведінка процесу окиснення підпорядковується моделі Міхаеліса–Ментен, отримані значення розрахованих кінетичних параметрів вказують на відносно високу каталітичну активність комплексу.

ВСТУП. На сьогоднішній день одним з найперспективніших напрямків сучасної біонеорганічної та біофізичної хімії є дослідження низькомолекулярних модельних сполук, які імітують каталітичну дію металоферментів. Головним чином увага вчених зосереджена на дослідженні структурних та каталітичних властивостей синтетичних модельних систем.

Катехолоксидаза — один з найвідоміших мідьвмісних ферментів, що каталізує реакцію двоелектронного окиснення орто-дифенолів у відповідні хітони [1]. Активний центр ферменту містить два іони міді(II), які зв'язані з чотирма гістидиновими амінокислотними залишками і містково координованою молекулою розчинника, що забезпечує міжметальну відстань ≈ 3.5 Å. Синтез та дослідження простих модельних систем — біядерних комплексів міді(II) — дає можливість детальніше розглянути хімічні перетворення, які зазнають каталізатор і субстрат у процесі окиснення. Зазвичай у реакціях моделювання каталітичної активності катехолоксидази як субстрат використовують 3,5-ди-*трет*-бутилпірокатехін (ДТБК). Незважаючи на значну кількість модельних комплексів, що описані в літературі [2–8], механізми окиснення катехолу природними ферментами і модельними сполуками залишаються досі недостатньо зрозумілими.

Піразольні ліганди з донорними замісниками в 3- та 5-положеннях гетероциклу знайшли широке застосування в синтезі комплексів для моделювання біядерних активних центрів

різноманітних ферментів: гідролаз (Zn) [9], уреаз (Ni) [10] та мідьвмісних ферментів, що містять біядерні активні центри типу III [11].

У попередній роботі [12] був синтезований та досліджений методом рентгеноструктурного аналізу комплекс з топологією $[2 \times 2]$ молекулярної ґратки (МР) $[\text{Cu}_4(\text{KA})_4(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (1), де КА — 3-ацетил-4-метил-1*H*-піразол-5-карбонова кислота (рис. 1). Було встановлено, що сполука виявляє каталітичну активність у реакції окиснення ДТБК.

Комплекс 1 розчинний у воді, метанолі, ДМСО та сумішах цих розчинників, а ДТБК —

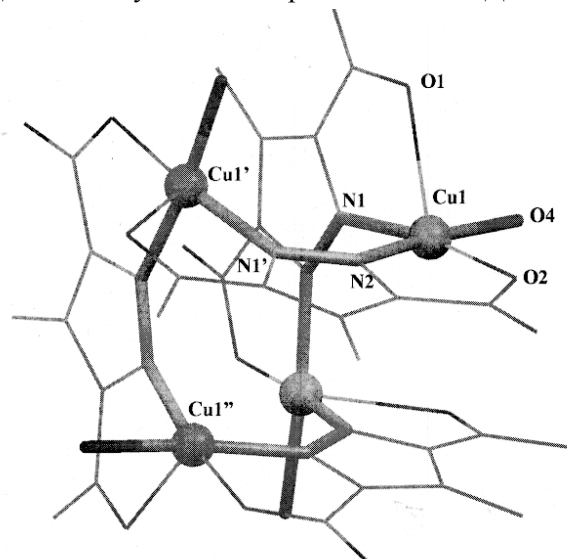


Рис. 1. Будова $[\text{Cu}_4(\text{KA})_4(\text{H}_2\text{O})_4]$ (1)
(атоми водню опущені для чіткості).

лише в ДМСО та спирті, тому дослідження кінетики проводили в суміші вода/ДМСО (3/1, о/о) спектрофотометрично при 25 °С на приладі Varian Cary 50.

Кінетичні параметри реакції розраховували за кількістю продукту окиснення ДТБК — дитрет-бутил-хінону (ДТБХ), якому відповідає смуга при 412 нм ($\epsilon = 1684 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{см}^{-1}$) (рис. 2).

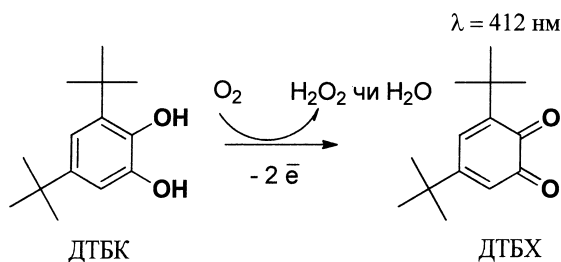


Рис. 2. Окиснення ДТБК до ДТБХ молекулярним киснем.

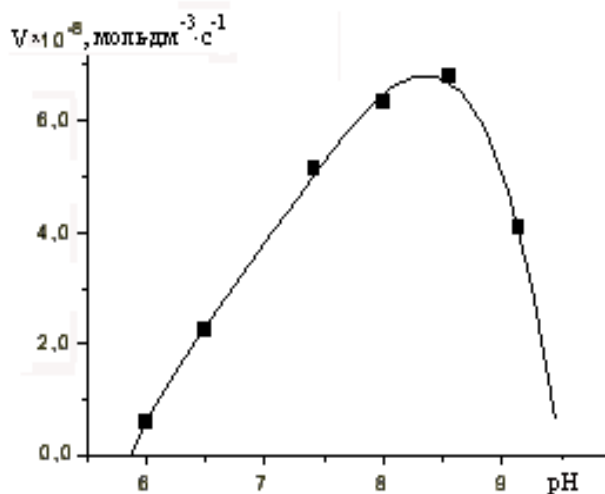


Рис. 3. Залежність початкової швидкості окиснення ДТБК від рН.

Для встановлення оптимальних умов окиснення ДТБК у присутності комплексу була досліджена залежність початкової швидкості утворення ДТБХ від рН середовища.

Як видно на рис. 3, максимальна швидкість окиснення ДТБК спостерігається в діапазоні рН 8–8.5, тому в подальшому всі дослідження проводили в розчині біологічного буферу TRIS (0.1 моль/л) з постійним значенням рН 8. Важливо, що такий самий оптимум каталітичної активності спостерігається для мідьвмісного ферменту катехолоксидази, який повністю втрачає каталіти-

чну активність при рН <4 та рН >10 [13].

Кінетику реакції катехолазного типу досліджували методом початкових швидкостей. Константи швидкості псевдопершого порядку k_{obs} розраховували за допомогою методу початкових концентрацій (<10 % конверсії). Встановлено, що максимальна швидкість процесу окиснення при 25 °С складає $6.96 \cdot 10^{-3} \text{ моль}/(\text{л} \cdot \text{год})$. Кінетична поведінка окиснення ДТБК у присутності комплексу 1 підпорядковується моделі Міхаеліса–Ментен. Константи псевдопершого порядку швидкості окиснення зв'язаного з каталізатором субстрату, або число оборотів, k_{cat} і константу Міхаеліса K_M розраховували з графіка Лайнуівера–Берка, що ілюструє лінійну залежність оберненої швидкості від оберненої концентрації субстрату, за допомогою рівняння :

$$V_0^{-1} = (k_{cat} \cdot [\text{каталізатор}])^{-1} + K_M \cdot (k_{cat} \cdot [\text{каталізатор}] \cdot [\text{ДТБК}]_0)^{-1},$$

де $[\text{каталізатор}]$ — концентрація комплексу 1, $[\text{ДТБК}]_0$ — початкова концентрація субстрату, V_0^{-1} — початкова швидкість окиснення субстрату.

Отримані значення параметрів $k_{cat} = 1740 \text{ год}^{-1}$, $K_M = 3.95 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$ і $k_{cat}/K_M = 4.4 \cdot 10^5 \text{ л}/(\text{моль} \cdot \text{год})$ у порівнянні з літературними даними для модельних комплексів міді(II) в реакції окиснення ДТБК свідчать про відносно високу каталітичну активність комплексу 1. Так, відомо, що найефективнішими каталізаторами серед функціональних моделей є комплекси з $k_{cat} = 9927 \text{ год}^{-1}$ [14], при цьому середні значення каталітичної активності модельних систем характеризуються значеннями в діапазоні 1000—5000 год^{-1} [10, 15].

Взаємодію сполуки 1 з модельним субстратом ДТБК досліджували в залежності від концентрації розчиненого кисню (рис. 4). Залежність логарифму початкових швидкостей від логарифму концентрації кисню є лінійною: $\lg V_0 = 0.363 \cdot \lg(C(\text{O}_2)) - 12.627$ ($R^2 = 0.9943$), отже, можна зробити висновок, що порядок реакції за киснем (n) дорівнює 0.36. В той же час окиснення субстрату за відсутності каталізатора є реакцією першого порядку [11].

Як було показано в роботі [16], нативна мета-форма катехол-оксидази реагує з одним еквівалентом катехіну в анаеробних умовах, при цьому утворюється один еквівалент відповідного

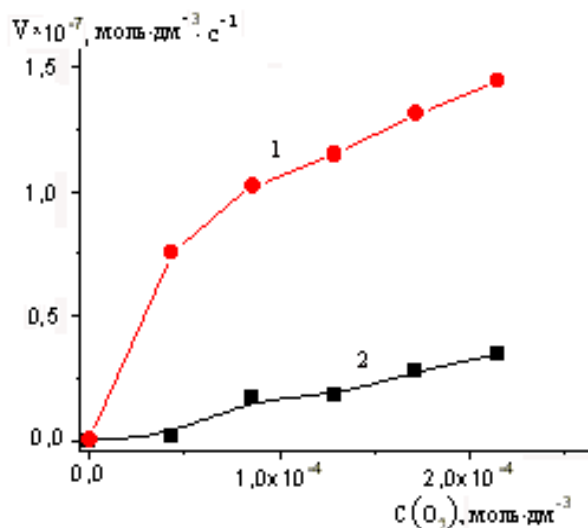


Рис. 4. Залежність початкової швидкості реакції окиснення ДТБК від $[O_2]$ у присутності комплексу 1 в системі вода/ДМСО (3/1, о/о) при 25 °С. $[1]_0 = 4 \cdot 10^{-6}$; $[ДТБК]_0 = 4 \cdot 10^{-4}$ М. 1 — в присутності комплексу 1; 2 — без нього.

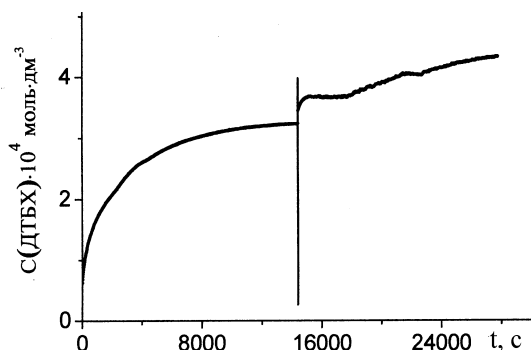


Рис. 5. Часова залежність каталітичного окиснення ДТБК у присутності комплексу 1; рН 8,0, $t = 25$ °С, у ДМСО/Н₂О (3/1, о/о) в атмосфері кисню. $[1]_0 = 4 \cdot 10^{-6}$; $[ДТБК]_0 = 4 \cdot 10^{-4}$ М і після вертикальної лінії — повторне додавання ДТБК (0,1 мл, 12 ммоль).

хінону. Проте в випадку комплексу 1 реакція не відбувається за відсутності кисню. Також варто зазначити, що комплекс необоротно руйнується в процесі реакції, і при повторному додаванні порції субстрату не виявляє каталітичної активності (рис. 5). Тому ступінь конверсії ДТБК у каталітичній реакції окиснення як при низьких, так і при високих співвідношеннях катехол/комплекс не досягає значення 100 % (лише 65 % навіть після 24 год). При цьому одна молекула біядерного комплексу каталізує окис-

нення близько 27 молекул ДТБК при стократному надлишку субстрату.

Для дослідження взаємодії сполуки 1 з ДТБК була вивчена поведінка комплексу в розчині методами електроспрей мас-спектрометрії (ESI-MS), спектроскопії електронного парамагнітного резонансу (ЕПР) та циклічної вольтамперометрії (ЦВА). Спектри ESI-MS метанольних розчинів з концентрацією комплексу $1 \cdot 10^{-6}$ моль/л були записані на спектрометрі Bruker Daltonics APEX ULTRA ESI-FT-MS. ЕПР-спектри отримували на спектрометрі Bruker ESP 300E в X-частотному діапазоні (9.3 GHz) при 120 K, розчинник — вода/ДМСО (3/1, о/о) або метанол ($C = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л). Дифенілпікрілгідразид (dpph) використовували як стандарт при розрахунку g -фактора. Електрохімічну поведінку комплексу 1 вивчали методом ЦВА в метанольному розчині ($C = 0.1$ моль/л) в атмосфері азоту при швидкості розгортки потенціалу 25 мВ/с, з використанням дискового платиновий електрода ($d = 1$ мм) і тетра-бутиламоній перхлорату як фонового електроліту ($C = 0.1$ моль/л).

При дослідженні водно-спиртових розчинів сполуки 1 методом ESI-MS були зареєстровані два типи сигналів, що відповідають тетра- та біядерним частинкам (рис. 6).

Отже, комплекс 1 при розчиненні дисоціює з утворенням біядерного комплексу складу $[Cu_2KA_2]$. Хоча наявні дані не дають можливості встановити будову біядерної частинки, з певною вірогідністю можна говорити про її подібність до сполук типу M_2L_2 , характерних для даного класу лігандів (рис. 7) [17—20]. Хоча встановити точно ступінь дисоціації комплексу за допомогою відомих фізико-хімічних методів дослідження не уявляється можливим у зв'язку з подібністю координаційного оточення іонів міді (II) в бі- та тетраядерних частинках. Проте в спектрах ЕПР заморожених водно-метанольних розчинів сполуки 1 (рис. 8) майже відсутній сигнал, що характерно для біядерних піразолатних комплексів, у яких реалізується сильна антиферромагнітна взаємодія між парамагнітними центрами. У випадку ж сполук з топологією $[2 \times 2]$ МР спостерігається інтенсивний сигнал зі значенням g -фактору близько 2.14 [21—23]. Це свідчить про практично повну дисоціацію тетраядерного комплексу 1 у водному розчині на біядерні фрагменти.

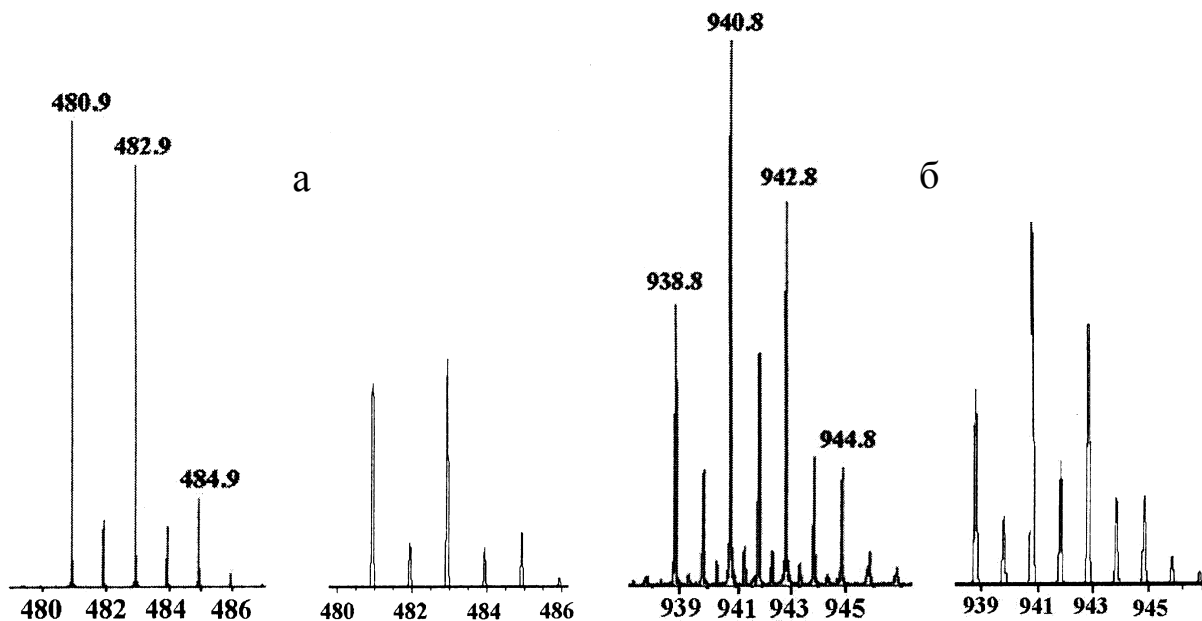


Рис. 6. Розраховані (праворуч) та спостережені в ESI-MS мас-спектрах (ліворуч) ізотопні паттерни для частинок $\{[\text{Cu}_2\text{KA}_2+\text{H}^+]\}^+$ ($M_{\text{розрах}}=480.9\text{ m/z}$) (а) і $\{[\text{Cu}_4\text{KA}_4+\text{Na}^+]\}^+$ ($M_{\text{розрах}}=940.8\text{ m/z}$) (б).

Крім того, дослідження електрохімічних властивостей комплексу 1 у водному та метанольному розчинах показали перебіг одного необоротного процесу з формальним редокс-потенціалом -0.409 В відносно фероцену. Редокс-процес відповідає переходу $\text{Cu(II)} \rightarrow \text{Cu(I)}$, що є характерним для біядерних фенольних і піразолатних комплексів міді(II) [6, 24], і значно відрізняється від значення потенціалу ($E_{1/2} = -0.93\text{ В}$) для тетраядерних піразолатних сполук [17] з піразолатними лігандами. Така поведінка свідчить про наявність лише біядерних електроактивних частинок у розчині.

Незважаючи на складну будову в криста-

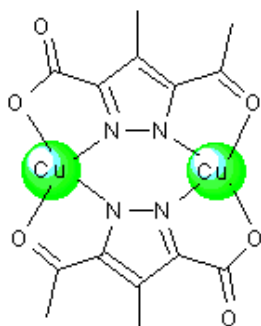


Рис. 7. Імовірний тип координації в комплексі $[\text{Cu}_2\text{KA}_2]$.

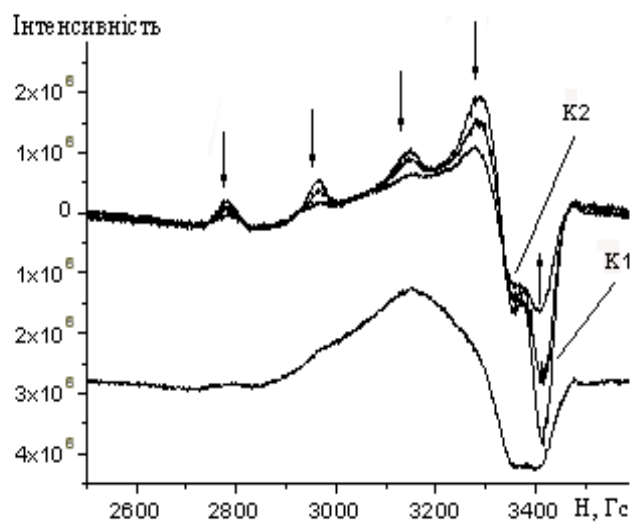


Рис. 8. ЕПР-спектри заморожених розчинів реакційних сумішей комплекс/ДТБК (зверху донизу) 2:1, 1:1, 2:3, 1:2 та 1:50, вода/ДМСО (3/1, о/о) при 120 К (К1 — біядерний комплекс $\text{Cu(II)}/\text{Cu(I)}$, К2 — суміш каталітично інертних комплексів).

лічному стані в розчині комплекс майже повністю дисоційований і знаходиться у вигляді біядерних комплексних частинок, які й виступають каталізатором процесу окиснення.

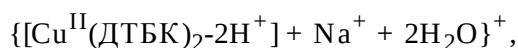
Виходячи з отриманих даних, можна при-

пустити механізм взаємодії, що полягає в збільшенні швидкості реакції за рахунок відновлення комплексу 1 катехолом у присутності кисню, з утворенням змішано-валентної координаційної сполуки Cu(I)Cu(II) , яка і каталізує процес окиснення. Комплекс міді(II) може відновлюватись при взаємодії з фенольним радикалом [25–27], що утворюється в процесі автоокиснення ДТБК. Роль другого атома міді(II) — структурна, що полягає в утриманні біядерного мотиву. Наступні перетворення перебігають за двома конкурентними напрямками:

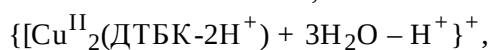
- окиснення міді(I) до міді(II) киснем з утворенням пероксо-комплексу міді(II);
- руйнування змішано-валентного комплексу з утворенням стійких сполук міді(II), що не вступають у каталітичний процес.

З метою ідентифікації можливих продуктів каталітичної реакції були застосовані методи ЕПР та ESI-MS. За даними спектрів ЕПР заморожених водно-спиртових розчинів сумішей зі співвідношенням комплекс/субстрат 2:1, 1:1, 2:3, 1:2 та 1:50 спостерігається поява сигналу, що відповідає комплексу міді(I)/мідь(II), в якому згідно із значеннями параметрів $A_{\parallel} = 184$ Гс, $g_{\parallel} = 2.24$, $g_{\perp} = 2.02$ іони міді(II) знаходяться в N_2O_2 -координаційному оточенні. Інтенсивність сигналу зменшується по мірі зростання концентрації ДТБК, що вказує на руйнування каталітично активного комплексу в процесі окиснення ДТБК. Широкий інтенсивний сигнал з $g = 2.08$, який спостерігається в усіх спектрах, відповідає сполукам міді(II) з ДТБК [28], що є інертними продуктами реакції.

Методом мас-спектрометрії встановлено, що лише при співвідношеннях комплекс/субстрат 2:1 та 1:1 спостерігаються патерни, що відповідають бі- та тетраядерним частинкам комплексу 1, при надлишку ДТБК відповідні патерни в спектрах зникають. Крім того, з'являються сигнали при всіх співвідношеннях комплекс/субстрат, які можна віднести до сполук складу:



$$M = 563.3;$$



$$M = 422.3.$$

Хоча методом ESI-MS неможливо ідентифікувати всі наявні продукти реакції, можна

зробити висновок, що це є моноядерні комплекси міді(II) з субстратом, що не вступають у каталітичні перетворення. Про подібні комплекси міді(II) повідомлялось у літературі [28, 29], тому їх утворення в процесі реакції не викликає здивування.

Варто зазначити, що реакція окиснення ДТБК киснем повітря в присутності комплексів Cu(II) є процесом досить складним і неоднозначним, з можливістю перебігу за кількома механізмами і в декілька стадій. Проте в літературі повідомляється про два основні напрями окиснення пірокатехінів за участю біядерних модельних комплексів міді(II). Перший механізм полягає в окисненні ДТБК комплексом міді(II) за відсутності кисню з утворенням ДТБХ-радикалу [30, 31], інший — "класичний" механізм, що полягає в окисненні ДТБК пероксо-комплексом міді(II) [15, 32, 33]. У результаті нашого дослідження було встановлено, що піразолатний комплекс міді(II) не взаємодіє з субстратом за відсутності кисню; крім того, не було виявлено утворення ДТБХ-радикалу, що вказує на перебіг каталітичної реакції за участю пероксо-сполук міді(II). При цьому каталітична активність комплексу 1 порівняно з найкращими біядерними моделями лише в кілька разів менша, що свідчить про визначальну роль структурних та електрохімічних особливостей комплексу в реакції окиснення.

РЕЗЮМЕ. Показано, що комплекс $[\text{Cu}_4(\text{KA})_4(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (1), где KA — дважды депротонированная 3-ацетил-1Н-пиразол-5-карбоновая кислота, проявляет каталитическую активность в реакции окисления ди-*трет*-бутилпирокатехина (ДТБК) молекулярным кислородом. По результатам физико-химических методов исследования комплекс 1 в растворе диссоциирует на биядерные комплексные частицы, которые и участвуют в каталитических превращениях. Кинетическое поведение процесса окисления подчиняется модели Михаэлиса–Ментен, полученные значения рассчитанных кинетических параметров указывают на относительно высокую каталитическую активность комплекса.

SUMMARY. It was shown that a complex $[\text{Cu}_4(\text{KA})_4(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (1), where KA is a doubly deprotonated 3-acetyl-1H-pyrazole-5 carboxic acid, had shown the catalytic activity in the oxidation of di-*tert*-butyl-catechole (DTBC) by a molecular oxygen. According to the data obtained by physical methods complex 1 dissociated into the binuclear complex species in the solution that ensured the catalytic

reaction course. Kinetic behavior of the oxidation process was subjected to the Michaelis–Menten kinetics. Obtained values of calculated kinetic parameters indicated the high catalytic activity of a complex.

ЛІТЕРАТУРА

1. Karlin K.D., Tyeklar Z. Bioinorganic Chemistry of Copper. -New York: Chapman & Hill, 1993.
2. Bauer-Siebenlist B., Dechert S., Meyer F. // Chem. Eur. J. -2005. -**11**. -P. 5343–5352.
3. Kryatov S.V., Rybak-Akimova E.V., Meyer F., Pritzkow H. // Eur. J. Inorg. Chem. -2003. -P. 1581–1590.
4. Meyer F., Pritzkow H. // Angew. Chem. -2000. -**112**. -P. 2199–2202.
5. Selmececi K., Reglier M., Speier G., Peintler G. // React. Kinet. Catal. Lett. -2004. -**81**. -P. 143–151.
6. Ackermann J., Meyer F., Kaifer E., Pritzkow H. // Chem. Eur. J. -2002. -**8**. -P. 247–258.
7. Borzel H., Comba P., Pritzkow H. // Chem. Commun. -2001. -P. 97–98.
8. Granata A., Monzani E., Casella L.J. // Biol. Inorg. Chem. -2004. -**9**. -P. 903–913.
9. Merkel M., Moller N., Piacenza M. et al. // Chem. Eur. J. -2005. -**11**. -P. 1201–1209.
10. Mukherjee J., Mukherjee R. // Inorg. Chim. Acta. -2002. -**337**. -P. 429–438.
11. Koval I.A. The Ph.D. thes. in the group of Coordination and Bioinorganic Chemistry (CBAC) at Leiden University.
12. Malinkin S., Golenya I.A., Pavlenko V.A. et al. // Acta Crystallogr. -2011. -**E 67**. -P. m1260–m1261.
13. Rompel A., Fischer H., Meiwes D. et al. // J. Biol. Inorg. Chem. -1999. -**4**. -P. 56–63.
14. Wegner R., Gottschaldt M., Wolfgang P. et al. // J. Mol. Catal. A. -2003. -**201**. -P. 93–118.
15. Monzani E., Quinti L., Perotti A. et al. // Inorg. Chem. -1998. -**37**. -P. 553–562.
16. Eicken C., Krebs B., Sacchettini J.C. // Curr. Opin. Struct. Biol. -1999. -**9**. -P. 677–683.
17. King P., Clerac R., Anson C.E., Powell A.K. // Dalton Trans. -2004. -P. 852–861.
18. Penkova L., Demeshko S., Haukka M. et al. // Z. Anorg. Allg. Chem. -2008. -**634**. -P. 2428.
19. Bayon J.C., Esteban P., Net G. et al. // Inorg. Chem. -1991. -**30**. -P. 2572.
20. Perez J.A., Pons J., Solans X. et al. // Inorg. Chim. Acta. -2005. -**358**. -P. 617.
21. Klingele (Hausmann) J., Prihod'ko A.I., Leibel G. et al. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. -2007. -P. 2003–2013.
22. Van der Vlugt J.I., Demeshko S., Dechert S., Meyer F. // Inorg. Chem. -2008. -**47**. -P. 1576–1585.
23. Schneider B., Demeshko S., Dechert S., Meyer F. // Angew. Chem. -2010. -**122**. -P. 9461–9464.
24. Reim J., Krebs B. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. -1997. -P. 3793–3804.
25. Pokhodenko V.D., Khizhnyi V.A., Koshechko V.G. // Teor. Eksp. Khim. -1974. -**10**, № 1. -P. 112–115;
26. Pokhodenko V.D. // Izv. Akad. Nauk SSSR. Ser. Khim. -1990. -**10**. -P. 2338–2354.
27. Goloverda G.Z., Khizhnyi V.A., Pokhodenko V.D. // Teor. Eksp. Khim. -1990. -**26**, № 2. -P. 163–168.
28. Speier G., Tisza S., Tyeklar Z. et al. // Inorg. Chem. -1994. -**33**. -P. 2041–2045.
29. Ovcharenko V.I., Gorelik E.V., Fokin S.V. et al. // J. Amer. Chem. Soc. -2007. -**129**. -P. 10512–10521.
30. Thompson J.S., Calabrese J.C. // Ibid. -1986. -**108**. -P. 1903–1907.
31. Kaizer J., Pap J., Speier G. et al. // J. Inorg. Biochem. -2002. -**91**. -P. 190–198.
32. Klabunde T., Eicken C., Sacchettini J.C., Krebs B. // Nat. Struct. Biol. -1998. -**5**. -P. 1084–1090.
33. Monzani E., Battaini G., Perotti A. et al. // Inorg. Chem. -1999. -**38**. -P. 5359–5369.

Київський національний університет
ім. Тараса Шевченка

Надійшла 30.11.2011

УДК 541.57.138

Т.Ю.Кузнецова, В.В.Соловьев

**МОДЕЛИРОВАНИЕ АНТИОКСИДАНТНЫХ СВОЙСТВ МЕЛАТОНИНА
ПО РЕЗУЛЬТАТАМ НЕЭМПИРИЧЕСКИХ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ**

На основании результатов неэмпирических квантово-химических расчетов взаимодействия молекулы мелатонина со свободными радикалами проведено изучение антиоксидантных свойств гормона. Показано, что молекулы свободных радикалов стимулируют отрыв у молекулы мелатонина пограничных атомов водорода. Установлена инвариантность протекания таких реакций относительно концентрации молекул свободных радикалов.

ВВЕДЕНИЕ. Для оптимизации негативного воздействия свободных радикалов на организм человека в последнее время в практической медицине широко применяются антиоксиданты (бета-каротин, витамины С и Е, селен и др.) [1]. Особое место в ряду антиоксидантов занимает гормон эпифиза — мелатонин (МЛТ) — N-ацетил-5-метокситриптамин ($C_{13}H_{16}N_2O_2$), который является, по мнению авторов работ [2—5], более эффективным антиоксидантом.

Нам неизвестны работы, в которых детально рассматривается механизм взаимодействия МЛТ со свободными радикалами (СР). Имеется лишь одно сообщение о том, что МЛТ может служить “ловушкой” для СР, в частности для гидроксил-радикала ($\bullet OH$) и супероксид-анион-радикала ($\bullet OO\cdot$) [3]. Вместе с тем положительные результаты применения этого гормона при лечении онкологических и других заболеваний, полученные на основании только анализа медицинских клинических данных [6—14], не позволяют объяснить и понять природу биохимических процессов, приводящих к такому результату, и носят чисто феноменологический характер. Поэтому представляется целесообразным изучение механизма взаимодействия МЛТ со свободными радикалами методами квантовой химии, что, на наш взгляд, даст возможность на электронном уровне получить как обоснование положительного эффекта применения МЛТ, так и установить потенциальную значимость в управлении процессами применения этого гормона в качестве лекарственного средства.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ И ОБСУЖДЕНИЕ. Изучение механизма взаимодействия МЛТ со свободными радикалами (гидроксил-радикал, су-

пероксид-анион-радикал) проводили путем квантово-химических неэмпирических расчетов с применением пакета программ GAMESS (версия от 27 марта 2007 года), с использованием гауссовских базисных наборов: в валентно-расщепленном базисе Хузинаги с использованием неограниченного Хартри-Фоковского приближения метода ССП МОЛКАО [15]. В этой работе применяли оптимизированную геометрию молекулы МЛТ, установленную нами ранее [16]. Из числа свободных радикалов, в соответствии с [3], объектами изучения были взяты молекулы $\bullet OH$ и $\bullet OO\cdot$. Предварительно проведенная оптимизация их геометрического и электронного строения привела к таким значениям оптимизированных межатомных расстояний в молекулах

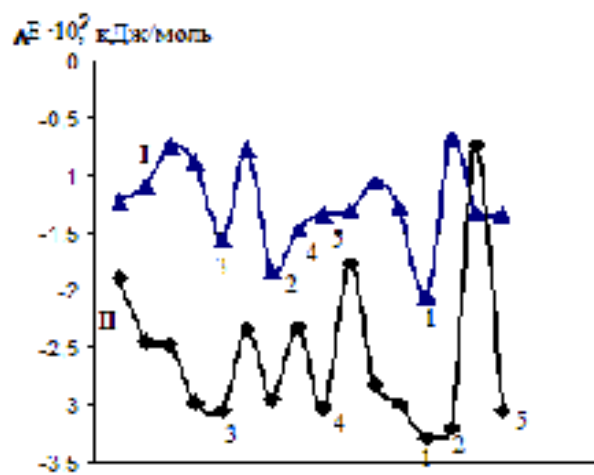


Рис. 1. Изменение величин энергии связи молекулы МЛТ с СР: а — гидроксил-радикал (I); б — супероксид-анион-радикал (II) при их движении вдоль координаты реакции.

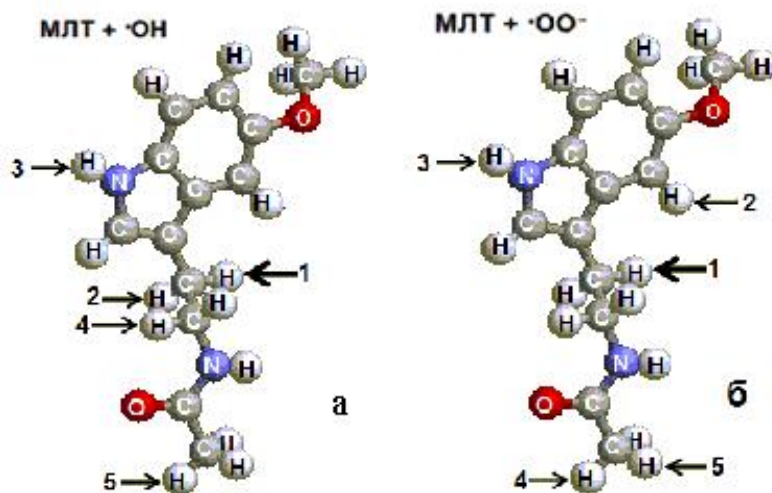


Рис. 2. Наиболее вероятные направления взаимодействия, отвечающие абсолютному (1) и локальным (2–5) минимумам молекулы МЛТ с СР: а — гидроксил-радикал ($\bullet\text{OH}$); б — супероксид-анион-радикал ($\bullet\text{OO}^-$).

Т а б л и ц а 1

Изменение величин оптимизированных расстояний (R) и порядков связей (B_{ij}) между атомами при взаимодействии молекулы МЛТ с СР (выборочные данные)

Взаимодействие	№ п/п	Молекулы	Связь между атомами	$R \cdot 10^{10}$, м		B_{ij}	
				До	После	До	После
				реакции		реакции	
$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2 \dots \bullet\text{OH}$	1	МЛТ	C–H	1.088	4.420	0.619	0.034
		СР	H–O	0.987	0.975	0.837	0.805
	2	МЛТ	C–H	1.088	4.649	0.944	0.052
		СР	H–O	0.987	0.977	0.837	0.807
	3	МЛТ	N–H	0.999	1.960	0.933	0.066
		СР	H–O	0.987	0.970	0.837	0.844
	4	МЛТ	C–H	1.080	3.119	0.931	0.068
		СР	H–O	0.987	0.971	0.837	0.845
	5	МЛТ	C–H	1.088	3.367	0.843	0.092
		СР	H–O	0.987	0.971	0.837	0.819
$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2 \dots \bullet\text{OO}^-$	1	МЛТ	C–H	1.088	1.084	0.619	0.894
		СР	O–O	1.361	1.429	1.408	1.083
	2	МЛТ	C–H	1.088	1.083	0.944	0.907
		СР	O–O	1.088	1.361	1.372	1.055
	3	МЛТ	N–H	0.999	1.492	0.843	0.259
		СР	O–O	1.361	1.418	1.408	1.062
	4	МЛТ	C–H	1.088	1.081	0.931	0.827
		СР	O–O	1.361	1.420	1.408	1.117
	5	МЛТ	C–H	1.080	1.089	0.933	0.880
		СР	O–O	1.361	1.422	1.408	1.100

свободных радикалов: $R_{(\bullet\text{OH})} = 0.0987$, $R_{(\bullet\text{OO}^-)} = 0.1361$ нм [17].

В результате поисков минимумов потенциальной энергии, отвечающих максимуму взаимодействия свободных радикалов с молекулой МЛТ, было выявлено 16 минимумов, включая абсолютный энергии взаимодействия, из которых для моделирования общих особенностей антиоксидантных свойств мелатонина нами было выделено 5 наиболее глубоких (рис. 1).

При сравнении результатов величин энергии связи, которые отвечают положениям минимумов взаимодействия молекулы МЛТ с супероксид-анион-радикалом и гидроксил-радикалом, оказалось, что три направления (1, 3, 5) "атаки" совпадают, определяя тем самым наиболее вероятные активные центры молекулы МЛТ по ее реакционной способности при взаимодействии со свободными радикалами (рис. 1, 2).

Сравнительный анализ результатов величин порядков связи (B_{ij}) между пограничными атомами в молекуле МЛТ и в молекулах свободных радикалов показал, что для всех пяти направлений взаимодействий свободные радикалы ослабляют пограничную связь C–H и N–H, а в некоторых случаях стимулируют отрыв у молекулы мелатонина атомов водорода (табл. 1).

Вместе с тем представленный выше анализ был произведен для одной молекулы МЛТ и только с одной молекулой СР. Поэтому для приближения результатов расчета к реальным условиям взаимодействия мелатонина со свободными радикалами в организме человека и моделированию ситуации изменения концентрации МЛТ относительно СР нами был предпри-

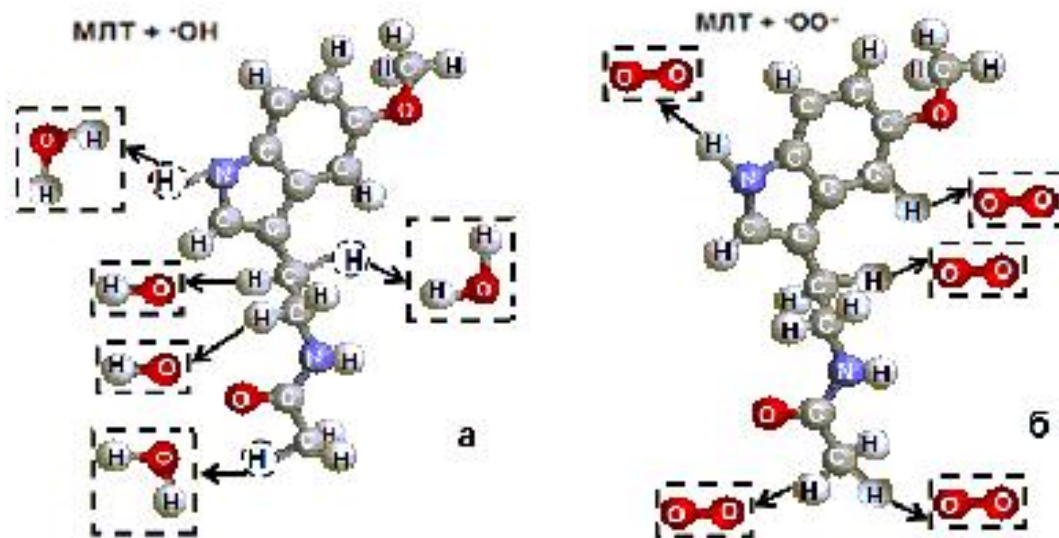


Рис. 3. Взаимодействие одновременно пяти молекул СР с молекулой МЛТ: а — гидроксил-радикал ($\bullet\text{OH}$); б — супероксид-анион-радикал ($\bullet\text{OO}^-$).

Т а б л и ц а 2

Расстояния (R) и порядки связей (B_{ij}) между атомами в молекуле мелатонина при взаимодействии одновременно с пятью молекулами СР (выборочные данные)

Взаимодействие	№ п/п	Связь между атомами	$R \cdot 10^{10}$, м		B_{ij}	
			До	После	До	После
			реакции		реакции	
$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2 \dots \bullet\text{OH}$	1	C–H	1.088	2.79	0.619	0.098
	2	C–H	1.088	1.077	0.944	0.883
	3	N–H	0.999	2.038	0.933	0.086
	4	C–H	1.080	1.088	0.931	0.894
	5	C–H	1.088	2.360	0.843	0.069
$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2 \dots \bullet\text{OO}^-$	1	C–H	1.088	1.187	0.619	0.368
	2	C–H	1.088	1.079	0.944	0.704
	3	N–H	0.999	0.989	0.933	0.701
	4	C–H	1.080	1.091	0.931	0.953
	5	C–H	1.088	1.100	0.843	0.642

нят расчет взаимодействия молекулы мелатонина с пятью свободными радикалами одновременно в местах, которые соответствуют положениям локальных минимумов взаимодействия молекулы МЛТ со свободными радикалами (рис. 3).

Как показали расчеты (табл. 2), взаимодействие одновременно пяти СР с молекулой МЛТ также способствуют ослаблению пограничных свя-

зей в молекуле МЛТ вдоль направления “атаки”. Вместе с тем наблюдается и различие взаимодействия молекулы мелатонина с гидроксил-радикалом и супероксид-анион-радикалом.

Для всех направлений взаимодействия молекулы мелатонина со свободными радикалами ($\bullet\text{OH}$, $\bullet\text{OO}^-$) наблюдается существенное, хотя и не одинаковое, ослабление пограничных связей на фоне сильного ослабления (~ 9 — 10 раз) в положениях 1, 3, 5 для взаимодействия молекулы мелатонина с гидроксил-радикалом, что стимулирует отрыв соответствующих трех атомов водорода.

При этом главным итогом взаимодействия МЛТ со свободными радикалами ($\bullet\text{OH}$, $\bullet\text{OO}^-$) следует считать обнаружение существенных антиоксидантных свойств гормона, проявляющихся в ослаблении пограничных связей атомов по главным направлениям взаимодействия, отвечающим минимумам энергии взаимодействия.

ВЫВОДЫ. Показано, что взаимодействие гидроксил-радикала с молекулой мелатонина стимулирует отрыв атомов водорода. Увеличение концентрации молекул гидроксил-радикала относительно молекулы мелатонина (5:1) принципиально не изменяет полученный результат. Обнаружено, что взаимодействие молекулы супероксид-

анион-радикала с мелатонином стимулирует ослабление соответствующих связей в молекуле мелатонина, аналогично взаимодействию мелатонина с молекулой гидроксил-радикала, но не приводит к их разрыву.

РЕЗЮМЕ. На основі результатів неемпіричних квантово-хімічних розрахунків взаємодії молекули мелатоніну із вільними радикалами проведено вивчення антиоксидантних властивостей гормону. Показано, що молекули вільних радикалів стимулюють відрив у молекулі мелатоніну атома водню. Встановлена інваріантність походження таких реакцій відносно концентрації молекул вільних радикалів.

SUMMARY. Based on the results of ab initio quantum chemical calculations of molecular interaction of melatonin with free radicals studied the antioxidant properties of melatonin. Shown that the molecules are free radicals stimulate the detachment of a molecule of melatonin hydrogen atoms. Set invariance occurrence of these reactions relative concentrations of the free radicals.

ЛИТЕРАТУРА

1. Анисимов В.Н., Прокопенко В.М., Хавинсон В.Х. // Докл. РАН. -1995. -**343**, № 4. -С. 557—559.
2. Boutin J.V. // Trends Pharmacol Sci. -2005. -**26**, № 8. -Р. 409—412.

3. Russel J. // News Physiol. Sci. -2000. -**15**. -Р. 246—250.
4. Altun A, Ugur-Altun B. // J. Int Clin. Pract. -2007. -**61**(5). -Р. 835—845.
5. Кветная Т.В., Князькин И.В. Мелатонин: Роль и значение в возрастной патологии / РАМН; под ред. проф. В.Х.Хавинсона. -СПб.: ВМЕДА, 2003.
6. Барабой В.А. // Укр. биохим. журн. -2000. -**72**, № 3. -С. 5—11.
7. Арушанян Э.Б. // Рус. мед. журн. -2006. -**14**. -С. 1057—1063.
8. Арушанян Э.Б. // Эксперим. и клин. фармакология. -2005. -**68**. -С. 74—79.
9. Левин Я.И. // Рус. мед. журн. -2007. -№ 24. -С. 1851—1855.
10. Комаров Ф.И., Рапопорт С.И., Малиновская Н.К. Мелатонин в норме и патологии. -М.: Медпрактика, 2004.
11. Арушанян Э.Б., Мастягина О.А. // Эксперим. и клин. фармакология. -2008. -**71**. -С. 65—71.
12. Barcelo E. // J. Pineal Res. -2005. -**38**. -Р. 217—222.
13. Srinivasan V., Spence D. // Integr Cancer Ther. -2008. -**7**(3). -Р. 189—203.
14. Сорочан П.П., Громакова И.А. // Онкология. -2007. -**9**, № 1. -С. 11—16.
15. Alex A. Granovsky. PC GAMESS / Firefly version 7.1.E // <http://clas.sic.chem.msu.su/gran/games/index.html>
16. Соловйов В.В., Кузнецова Т.Ю. // Матеріали міжнарод. науч. конф. "Екологія, довкілля, молодь". -Полтава, 2005. -С. 79—82.
17. Соловйов В.В., Кузнецова Т.Ю. // Вісн. КДПУ. -2007. -Вип.6, ч. 1. -С. 129—131.

Полтавский национальный технический университет
им. Юрия Кондратюка

Поступила 06.02.2012

УДК 541.122:536.7

В.С.Судацова, В.Г.Кудин, М.А.Шевченко, В.В.Березуцкий, М.И.Иванов

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСПЛАВОВ СИСТЕМЫ Al—Ce

Энтальпии смешения жидких сплавов системы Al—Ce определены методом калориметрии при 1870 К в интервале концентраций $0 < x_{Al} < 0.3$. Термодинамические свойства жидких сплавов рассчитаны в полном концентрационном интервале с использованием модели идеального ассоциированного раствора. Термодинамические активности компонентов расплавов Al—Ce проявляют большие отрицательные отклонения от идеального поведения; энтальпии смешения указывают на значительные экзотермические эффекты. Минимум энтальпии смешения составляет -41.1 ± 2.2 кДж/моль при $x_{Ce}=0.39$.

ВВЕДЕНИЕ. Редкоземельные элементы (Ln) представляют значительный интерес как модификаторы алюминиевых сплавов, улучшающие их механические свойства, а также термическую и коррозионную устойчивость. Такие сплавы, особенно с добавками других переходных металлов или кремния, имеют сильную склонность к аморфизации. Знание термодинамических свойств расплавов систем Al—Ln позволяет моделировать их диаграммы состояния, а также использовать их для определения направления технологических процессов, в которых они принимают участие. Благодаря доступности церия сплавы алюминия с ним используются особенно часто. Однако их термодинамические свойства изучены в узком концентрационном интервале, причем литературные данные в области высоких концентраций церия совершенно не коррелируют со свойствами других систем Al—Ln(Y), в связи с чем они требуют проверки. Относительно диаграммы состояния этой системы также имеются некоторые спорные моменты. Поэтому цель данной работы — определение термодинамических свойств расплавов системы Al—Ce методом калориметрии, а на основании установленных нами экспериментально энтальпий смешения — также других термодинамических свойств этих расплавов, при помощи модели идеальных ассоциированных растворов (ИАР).

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Исследование термодинамических свойств жидких сплавов системы Al—Ce выполняли методом калориметрии по методике, описанной нами ранее [1]. Сплавы с преобладанием Ce изучали в молибденовых тиглях при 1870 К в интервале кон-

центраций $0 < x_{Al} < 0.3$. Калориметр калибровали в начале опыта тем же металлом, который находился в тигле (Ce). Для обработки результатов использовали энтальпии нагревания и плавления Al и Ce от 298 К до температуры опыта согласно [2]. Металл в тигле (Ce) имел массу 3 г, а массы образцов, вводимых в тигель, варьировали в пределах 0.02—0.1 г. Начальная температура образцов была равна 298 К. Тепловой эффект, записанный в виде изменения температуры во времени, возникает за счет того, что вводимый образец нагревается от 298 К до температуры опыта T и растворяется в расплаве. Он описывается уравнением теплового баланса Тиана:

$$K \int_0^{\tau_{\infty}} (T - T_0) dt = \Delta H_T + n_i \Delta H_{298}^T,$$

где ΔH_{298}^T — энтальпия нагревания 1 моль добавки от 298 К до температуры опыта; K — константа калориметра; n_i — количество добавки, моль; τ_{∞} — время релаксации температуры при записи фигуры теплообмена; $T - T_0 = \Delta T$ — разность температур тигля с расплавом и изотермической оболочки калориметра; t — время.

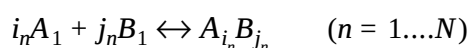
Парциальные энтальпии смешения введенного в расплав твердого компонента рассчитывали по формуле:

$$\Delta \bar{H}_i = -\Delta H_{298}^T + \frac{K}{n_i} \int_0^{\tau_{\infty}} \Delta T dt.$$

Таким образом определены парциальные энтальпии смешения Al в ограниченном интервале концентраций. Интегрирование уравнения Гиббса–Дюгема позволяет получить парциальные энтальпии второго компонента, а также ин-

тегральные энтальпии в ограниченном интервале концентраций. Далее путем экстраполяции на неисследованную область при помощи ИАР (теории идеальных ассоциированных растворов) найдены интегральные и парциальные энтальпии смешения во всем интервале концентраций. Экстраполяцию проводили с учетом данных [3] в области $0 < x_{\text{Ce}} < 0.3$, которые можно считать более достоверными в связи с близостью порядка величин к аналогичным системам Al—Ln(Y) .

Поскольку активности компонентов расплавов Al—Ce не изучены, а знание их существенно увеличивает информацию о типе взаимодействия между компонентами, мы рассчитали их по теории идеальных ассоциированных растворов (ИАР). При этом была использована диаграмма состояния [4] и найденные нами термодинамические свойства. Для расчета были выбраны 6 ассоциатов — Al_4Ce , Al_3Ce , Al_2Ce , AlCe , AlCe_2 , AlCe_3 , соответствующие составу наиболее устойчивых интерметаллидов в этой системе. Попытки обойтись меньшим количеством ассоциатов ухудшают согласование с экспериментальными данными, тогда как добавление каких-либо других не дает существенного улучшения, при этом скорость расчета сильно падает. Модель ИАР базируется на выражении отрицательных отклонений термодинамических свойств расплавов от идеальных через образование некоторого числа ассоциатов $A_i B_j$ с параметрами ΔS_n и ΔH_n . Равновесный состав такого раствора характеризуется протеканием N реакций:



и может быть найден решением системы из N уравнений, составленных по закону действующих масс:

$$K_n = \frac{x_n}{x_{A_1}^{i_n} x_{B_1}^{j_n}},$$

где K_n — константа равновесия реакции образования n -го ассоциата; x_n — мольная доля (активность) n -го ассоциата; x_{A_1} , x_{B_1} — мольные доли (активности) мономеров в расплаве.

Температурная зависимость константы равновесия соответствующей реакции ассоциации связана с термоди-

намическими характеристиками ассоциатов:

$$K_n = e^{\frac{\Delta S_n}{R} - \frac{\Delta H_n}{RT}},$$

где ΔS_n и ΔH_n — соответственно энтропия и энтальпия образования n -го ассоциата; R — универсальная газовая постоянная; T — температура.

При этом должны выполняться следующие соотношения:

$$x_n = \exp\left(\frac{\Delta S_n}{R} - \frac{\Delta H_n}{RT}\right) a_A^{i_n} a_B^{j_n},$$

$$a_A + a_B + \sum_{n=1}^N x_n = 1,$$

$$\Delta H = \frac{\sum_{n=1}^N \Delta H_n x_n}{1 + \sum_{n=1}^N (i_n + j_n - 1) x_n},$$

$$\Delta G = RT \frac{x_A \ln x_A + x_B \ln x_B + \sum_{n=1}^N x_n \left(\frac{\Delta G_n}{RT} + \ln x_n \right)}{1 + \sum_{n=1}^N (i_n + j_n - 1) x_n}.$$

Физическая картина взаимодействия в расплавах дополняет систему уравнений метода ИАР рядом граничных условий:

$$0 < a_B < 1, \quad 0 < a_A < 1, \quad 0 < x_n < 1, \quad \Delta H_n < 0, \quad \Delta S_n < 0.$$

Энтальпии $D_f H$ (кДж/моль) и энтропии $D_f S$ (Дж/моль/К) образования ассоциатов и интерметаллидов в системе Al—Ce согласно оптимизированной модели ИАР

Состав	Ассоциат		Интерметаллид (наши данные)		Интерметаллид (данные [5])	
	$-\Delta_f H^{\text{liq}}$	$-\Delta_f S^{\text{liq}}$	$-\Delta_f H^{\text{sol}}$	$-\Delta_f S^{\text{sol}}$	$-\Delta_f H^{\text{sol}}$	$-\Delta_f S^{\text{sol}}$
Al_4Ce	41.5	12.8	37.7	3.3	29.6	2.0
$\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$			42.1	5.4	42.7	11.2
Al_3Ce	49.9	15.0			45.4	10.7
Al_2Ce	48.4	17.6	52.3	7.9	50.1	9.9
AlCe	46.3	13.1	46.0	5.8	48.0	14.5
AlCe_2	42.9	8.7	33.9	1.3	24.8	0.7
AlCe_3	30.8	8.8	26.0	2.8	28.2	10.4

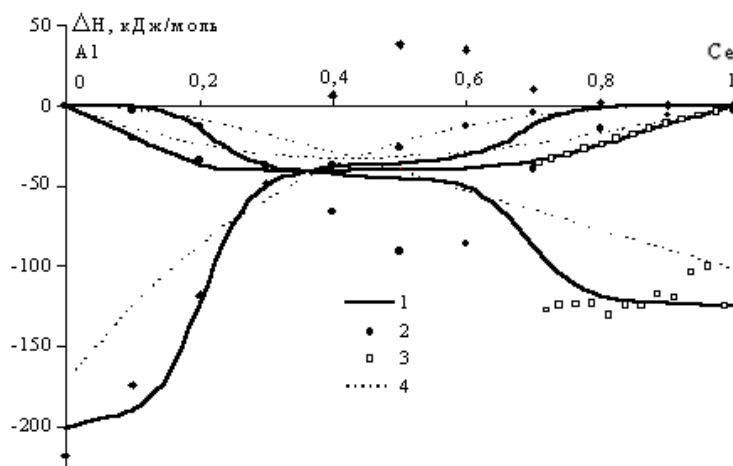


Рис. 1. Парциальные и интегральные энтальпии смешения расплавов системы Al—Ce: 1 — модель ИАР; 2 — данные [3], 1870 К; 3 — наш эксперимент, 1870 К; 4 — данные [5], расчет.

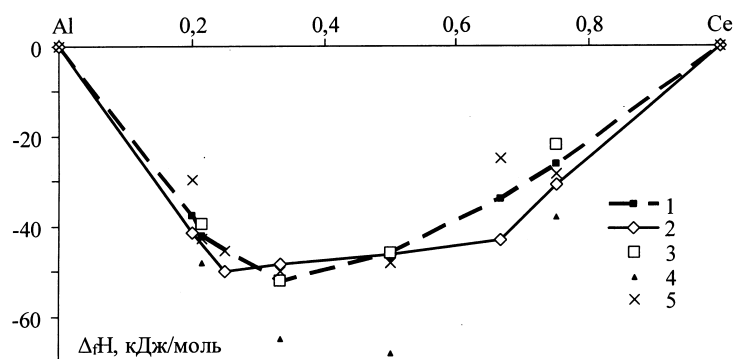


Рис. 2. Энтальпии образования ассоциатов в расплаве (1 — $\Delta_f H^{\text{liq}}$) и интерметаллидов (2 — $\Delta_f H^{\text{sol}}$) для системы Al—Ce, оптимизированные нами по модели ИАР, и литературные $\Delta_f H^{\text{sol}}$: 3 — [6]; 4 — [6], модель Миедемы; 5 — [5].

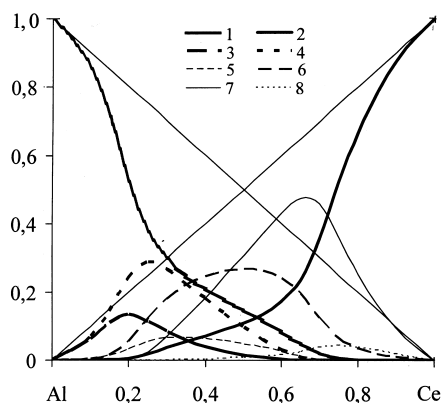


Рис. 3. Активности чистых компонентов и ассоциатов в расплавах Al—Ce при 1870 К, рассчитанные по модели ИАР: 1 — Al; 2 — Ce; 3 — Al_4Ce ; 4 — Al_3Ce ; 5 — Al_2Ce ; 6 — AlCe ; 7 — AlCe_2 ; 8 — AlCe_3 .

Методами численного поиска минимума энергии Гиббса можно получить значения a_A , a_B , x_n при данном наборе значений параметров ΔS_n и ΔH_n . Наконец, изменяя эти параметры, а также состав и количество выбираемых ассоциатов, в большинстве случаев удается достичь хорошего согласия со всеми экспериментальными данными (калориметрическими, диаграммой состояния и др.) одновременно. Параметры ΔS_n и ΔH_n не являются полностью свободными: в используемой нами модели для трех ассоциатов с последовательно увеличивающейся мольной долей компонента В должны выполняться соотношения:

$$\Delta H_n <$$

$$< \frac{\Delta H_{n-1}(c_{n+1} - c_n) + \Delta H_{n+1}(c_n - c_{n-1})}{c_{n+1} - c_{n-1}};$$

$$\Delta S_n <$$

$$< \frac{\Delta S_{n-1}(c_{n+1} - c_n) + \Delta S_{n+1}(c_n - c_{n-1})}{c_{n+1} - c_{n-1}},$$

где

$$c_n = \frac{j_n}{i_n + j_n}, \quad c_{n-1} < c_n < c_{n+1}.$$

Термодинамические параметры этих ассоциатов, а также интерметаллидов, соответствующие оптимизированной модели, приведены в таблице.

Соединение Al_3Ce не имеет областей равновесия с расплавом, поэтому его термодинамические свойства нами не определялись.

Термохимические свойства расплавов системы Al—Ce, полученные нами и другими авторами, приведены на рис. 1, из которого видно, что данные работы [3] в области $x_{\text{Ce}} > 0.9$ не согласуются с полученными нами. Модель, рассчитанная в работе [5], удовлетворительно согласуется с наиболее достоверными экспериментальными данными во всем интервале концентраций, однако для нее в целом характерны менее экзотермичные эффекты смешения расплавов.

Найденные нами термодинамические параметры ассоциатов и интерметаллидов приводятся в сравнении с литературными данными [5, 6] на рис. 2, а активности чистых компонентов и

ассоциатов в расплавах Al—Ce при 1870 К — на рис. 3. Как видно из рисунка, энтальпии образования интерметаллидов согласуются с литературными, а активности компонентов расплавов имеют значительные отрицательные отклонения от закона Рауля.

РЕЗЮМЕ. Ентальпії змішування рідких сплавів системи Al—Ce визначено методом калориметрії при 1870 К в інтервалі концентрацій $0 < x_{\text{Al}} < 0.3$. Термодинамічні властивості рідких сплавів розраховано у повному концентраційному інтервалі з використанням моделі ідеального асоційованого розчину. Термодинамічні активності компонентів розплавів Al—Ce проявляють великі від’ємні відхилення від ідеальної поведінки; ентальпії змішування вказують на значні екзотермічні ефекти. Мінімум ентальпії змішування складає -41.1 ± 2.2 кДж/моль при $x_{\text{Ce}} = 0.39$.

SUMMARY. Enthalpies of mixing of the liquid alloys of the Al—Ce system were determined by the calorimetry method at 1870 K over the concentration range

$0 < x_{\text{Al}} < 0.3$. Thermodynamic properties of liquid alloys were calculated in the whole concentration range using the model of ideal associated solution. Thermodynamic activities of components of the Al—Ce melts show large negative deviations from the ideal behaviour, and the enthalpies of mixing indicate significant exothermic effects. Minimum value of the mixing enthalpy equals to -41.1 ± 2.2 kJ/mole at $x_{\text{Ce}} = 0.39$.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Березуцкий В.В., Иванов М.И.* // Порошк. металлургия. -2009. -№ 7/8. -С. 111—119.
2. *Dinsdale A.T.* // Calphad. -1991. -**15**(4). -Р. 319—427.
3. *Есин Ю.О., Рысс Г.М., Гельд П.В.* // Журн. физ. химии. -1979. -**53**, № 9. -С. 2380—2381.
4. *1990 Binary Alloy Phase Diagrams* 2nd edn. (Ed. by T.B.Masalsky). -Metals Park, OH: ASM International.
5. *Gao M.C., Unlu N., Shiflet G.J. et al.* // Metallurgical and materials transactions A. -Dec. 2005. -**36A**. -Р. 3269—3279.
6. *Colinet C.* // J. Alloys Comp. -1995. -**225**. -Р. 409—422.
7. *Kang Y.-B., Pelton A.D., Chartrand P., Fuerst C.D.* // Calphad. -2008. -**32**, № 2. -Р. 413—422.

Институт проблем материаловедения
им. И.Н.Францевича, Киев
Киевский национальный университет
им. Тараса Шевченко

Поступила 21.07.2011

УДК 541.135

Э.А.Стезянский, И.В.Удод, А.А.Омельчук

КАТОДНОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ТИОСУЛЬФАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ(I) ПРИ ИЗБЫТКЕ ЛИГАНДА

Методами гидродинамической вольтамперометрии изучено электрохимическое восстановление тиосульфатных комплексов меди(I) из растворов, содержащих $1 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$ бис(тиосульфато)купрата(I) натрия $\text{Na}_3[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$, $0.07\text{—}0.2 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (соотношение $\text{Cu} : \text{S}_2\text{O}_3$ $1:70\text{—}1:200$) и разное количество перхлората натрия NaClO_4 ($C_{\text{Na}^+} = 0.5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, $\text{pH } 9.6 \pm 0.2$). Установлено, что переносу электрона при электрохимическом восстановлении тиосульфатного комплекса меди(I) $\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-}$ предшествует реакция диссоциации. Электрохимически активным комплексом является $\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$. Величины констант скоростей образования из $\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-}$ и распада этого комплекса равны 357 ± 14 и $(1.92 \pm 0.85) \cdot 10^5 \text{ с}^{-1}$ соответственно.

ВВЕДЕНИЕ. Разработка щадящих природу процессов “зеленой химии” привлекает внимание исследователей к использованию тиосульфатных солей как нетоксичного компонента выщелачивающих растворов в гидрометаллургии золота. В присутствии лиганда – иона тиосульфата $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ — металлическое золото в рудной породе окисляется кислородом воздуха и переходит в виде соли в раствор [1]. Введение в выщелачивающие растворы солей меди значительно ускоряет процесс растворения золота. Редокс-пара тиосульфатных солей $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ является медиатором переноса электрона от металлического золота к молекуле кислорода. Наиболее вероятно, что эти химические реакции протекают по электрохимическому механизму, поэтому для управления технологическими процессами выщелачивания необходимо знать закономерности электрохимического поведения тиосульфатных комплексов меди(I).

В ранних работах [2—4] исследовано катодное восстановление тиосульфатных комплексов меди(I) из гальванического электролита меднения. Отмечено, что электролит, приготовленный растворением оксида меди(I) в растворе $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и буферирующих соединений, стабилен длительное время. Электролит меднения имеет высокую рассеивающую способность и близкий к 100 % выход по току, что позволяет наносить мелкокристаллические покрытия. Электрохимическое восстановление тиосульфатных комплек-

сов меди(I) при соотношении $\text{Cu} : \text{S}_2\text{O}_3$ $1:4\text{—}1:10$ протекает в диффузионном режиме.

Для выщелачивающих растворов в процессе эксплуатации характерно значительное изменение соотношения концентраций катионов металлов и лиганда. Представляется интересным изучить процессы электрохимического восстановления тиосульфатных комплексов меди(I) в широком ряду соотношений $\text{Cu} : \text{S}_2\text{O}_3$. Цель работы — изучение электрохимического восстановления тиосульфатных комплексов меди при избытке ионов тиосульфата.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Рабочие растворы готовили из бис(тиосульфато)купрата(I) $\text{Na}_3[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, тиосульфата $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и перхлората натрия $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Аналитическая концентрация ионов меди Cu^+ составляла $1 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$, ионов тиосульфата $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ $0.07\text{—}0.2 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ (соотношение $\text{Cu} : \text{S}_2\text{O}_3$ $1:70\text{—}1:200$). Постоянную суммарную концентрацию катионов натрия $0.5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ поддерживали введением необходимого количества NaClO_4 . Значение кислотности растворов ($\text{pH } 9.6 \pm 0.2$) создавали добавлением гидроксида натрия NaOH .

Бис(тиосульфато)купрат(I) натрия $\text{Na}_3[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ синтезировали по методике [5] путем взаимодействия растворов сульфата меди CuSO_4 и тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (соотношение $1:3$) с последующей очисткой раствора активным углем и высаливанием образующейся соли этанолом. После высушивания осадка на

воздухе получали кристаллический порошок белого цвета. Для синтеза соли и приготовления электролитов применяли реактивы квалификации ч.д.а. и бидистиллированную воду.

Кинетику восстановления комплексов меди(I) исследовали методом вращающегося дискового электрода с использованием потенциостата IPC-rго М и электрохимического датчика. Модуль ЕМ-04 (НТФ Вольта, РФ). Управление потенциостатом и первичную обработку данных осуществляли персональным компьютером с помощью программы IPC2000.

Диаметр поликристаллического медного дискового электрода составлял 3 мм. В качестве вспомогательного электрода использовали платиновую проволоку. Электрод сравнения — хлоридсеребряный с насыщенным раствором NaCl. Все потенциалы приведены в шкале этого электрода. Скорость развертки потенциала при получении поляризационных кривых — $5 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$. Диапазон скоростей вращения дискового электрода составлял 500—2500 об·мин⁻¹. Измерения проводили в стеклянной термостатируемой ячейке при температуре $25 \pm 0.5^\circ \text{C}$.

Медный рабочий электрод полировали порошком оксида алюминия с размером частиц 0.5 мкм. Перед съемкой поляризационных кривых поверхность электрода обрабатывали в течение 6—8 с в растворе, содержащем смесь фосфорной, азотной, уксусной кислот (190, 56 и 50 г·л⁻¹ соответственно), и протирали влажной пастой гидроксида кальция с промывкой дистиллированной водой после каждой операции. До измерений из растворов удаляли кислород продувкой аргона в течение 20 мин.

Дифрактограмму синтезированного бис(тиосульфато)купрата(I) натрия $\text{Na}_3[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$ регистрировали с помощью дифрактометра ДРОН-ЗМ (ЛОМО, РФ) с использованием CuK_α -излучения ($\lambda = 0.15418 \text{ нм}$). ИК-спектр этой соли получали на спектрофотометре Specord M80 в таблетках с KBr. Значения равновесных концентраций комплексных частиц в растворах рассчитывали с помощью программы HySS [6].

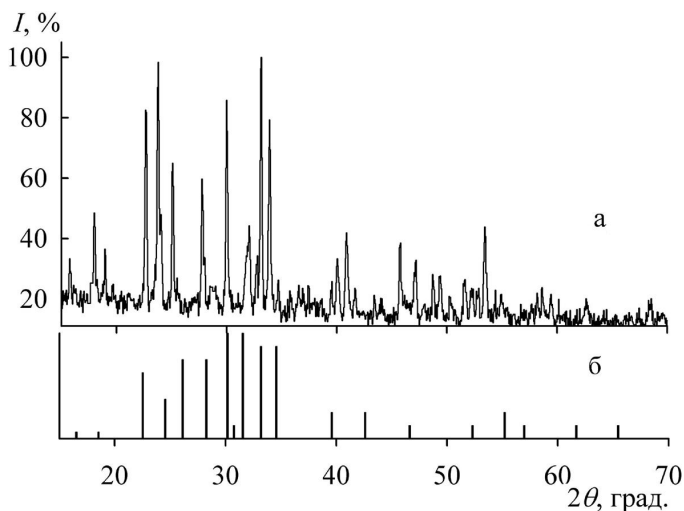


Рис. 1. Рентгеновская дифрактограмма синтезированного тиосульфатного комплекса меди(I) (а) и штрих-рентгенограмма $\text{Na}_3\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [7] (б).

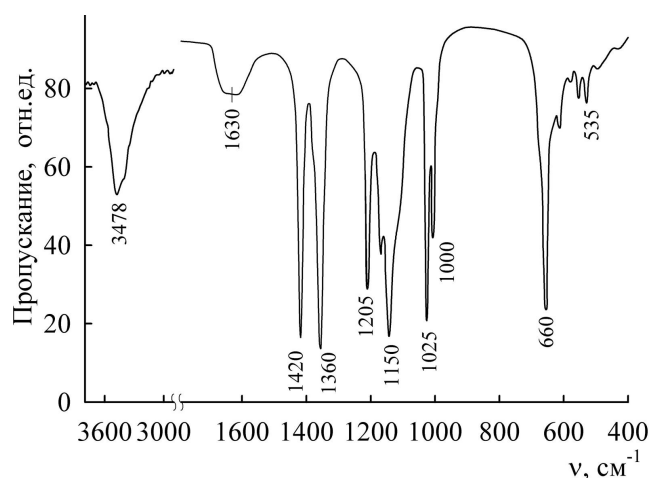


Рис. 2. ИК-спектр поглощения тиосульфатного комплекса меди(I).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Идентификацию синтезированного координационного тиосульфата меди(I) проводили методами рентгеновского фазового анализа и ИК-спектроскопии. Положения и интенсивности рефлексов на дифрактограмме синтезированной соли (рис. 1, а) близки к расположению рефлексов на штрих-рентгенограмме бис(тиосульфато)купрата(I) натрия $\text{Na}_3\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (рис. 1, б) [7]. Частоты полос поглощения ИК-спектра полученной соли (рис. 2) совпадают или близки к частотам невырожденных ($\nu_1(A_1) = 1020$, $\nu_3(A_1) = 660$) и дважды вырожденных ($\nu_4(E) = 1150$ — 1190 , $\nu_6(E) =$

538 см⁻¹) колебательных частот бис(тиосульфато)купрата(I) натрия Na₃Cu(S₂O₃)₂·2H₂O [7, 8]. Полосы валентных ν(OH) (в области 3470—3480 см⁻¹) и деформационных колебаний δ(H₂O) = 1630 см⁻¹ в спектре подтверждают присутствие кристаллизационной воды [9].

В системе Cu⁺—S₂O₃²⁻—H₂O присутствуют несколько комплексных частиц. Их состав, реакции образования и константы устойчивости приведены в табл. 1.

В исследуемых растворах преобладают две комплексные формы — Cu(S₂O₃)₂³⁻ и Cu(S₂O₃)₃⁵⁻ (табл. 2). При соотношении Cu : S₂O₃ 1:70 в растворе доминирует Cu(S₂O₃)₂³⁻. Примерно равное содержание Cu(S₂O₃)₂³⁻ и Cu(S₂O₃)₃⁵⁻ наблюдается в растворе при соотношении Cu : S₂O₃ 1:100, при большем содержании тиосульфат-ионов (соотношение Cu : S₂O₃ 1:150—1:200) в растворе преобладает Cu(S₂O₃)₃⁵⁻.

Поляризационные кривые восстановления тиосульфатных комплексов меди при одной скорости вращения приведены на рис. 3. Зависимости предельных токов восстановления от

Т а б л и ц а 1

Реакции образования и константы устойчивости комплексных частиц в системе Cu⁺—S₂O₃²⁻—H₂O

Частица	Реакция	lgβ	Литература
CuS ₂ O ₃ ⁻	Cu ⁺ + S ₂ O ₃ ²⁻ ⇌ CuS ₂ O ₃ ⁻ (1)	9.70	[10]
Cu(S ₂ O ₃) ₂ ³⁻	Cu ⁺ + 2S ₂ O ₃ ²⁻ ⇌ Cu(S ₂ O ₃) ₂ ³⁻ (2)	12.27	[11]
Cu(S ₂ O ₃) ₃ ⁵⁻	Cu ⁺ + 3S ₂ O ₃ ²⁻ ⇌ Cu(S ₂ O ₃) ₃ ⁵⁻ (3)	13.71	[11]
NaS ₂ O ₃ ⁻	Na ⁺ + S ₂ O ₃ ²⁻ ⇌ NaS ₂ O ₃ ⁻ (4)	0.59	[12]

Т а б л и ц а 2

Доля тиосульфатных комплексов меди в растворах с разным содержанием тиосульфат-ионов, коэффициенты диффузии *D*, константы скоростей образования *k*₁ и распада *k*₂ Cu(S₂O₃)₂³⁻

Cu : S ₂ O ₃	Мольная доля комплекса, α			[S ₂ O ₃ ²⁻], ммоль·л ⁻¹	<i>D</i> ·10 ⁶ , см ² ·с ⁻¹	$\frac{\partial(i_{\text{пр}}\omega^{-0.5})}{\partial i_{\text{пр}}}$	<i>k</i> ₁ *	<i>k</i> ₂ ·10 ⁻⁵
	CuS ₂ O ₃ ⁻	Cu(S ₂ O ₃) ₂ ³⁻	Cu(S ₂ O ₃) ₃ ⁵⁻					
1:70	0.06	0.56	0.38	24.4	4.0	—	—	—
1:100	0.04	0.48	0.48	36.1	4.0	-0.044	373	2.85
1:150	0.02	0.38	0.60	56.9	4.0	-0.045	353	1.71
1:200	0.01	0.31	0.68	79.4	3.8	-0.046	344	1.20

* Среднее *k*₁ = 357 ± 14; *k*₂ = (1.92 ± 0.85)·10⁵.

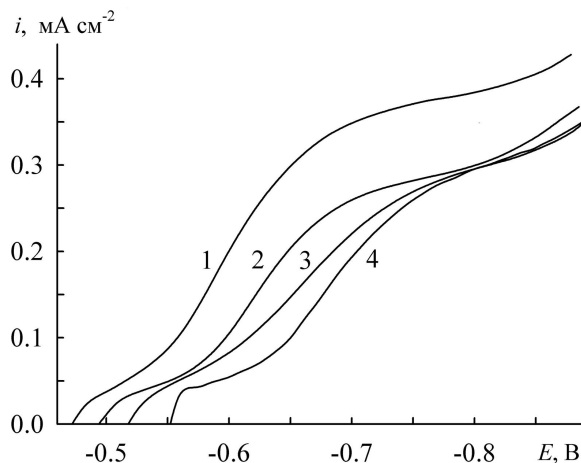


Рис. 3. Поляризационные кривые восстановления тиосульфатных комплексов меди(I) в растворах с соотношением Cu : S₂O₃: 1 — 1:70; 2 — 1:100; 3 — 1:150; 4 — 1:200. Скорость вращения электрода 1500 об·мин⁻¹, ν = 5 мВ·с⁻¹.

скорости вращения электрода ω^{0.5}, полученные в растворах, где в равных количествах присутствует или преобладает комплекс Cu(S₂O₃)₃⁵⁻ (соотношение Cu : S₂O₃ 1:100—1:200), линейны и не проходят через начало координат (рис. 4, кривые 2—4). Это свидетельствует о кинетических или адсорбционных осложнениях электродного процесса.

На рис. 5 предельные токи восстановления представлены в координатах *i*_{пр}ω^{-0.5}—*i*_{пр} [13, 14]. Для раствора, содержащего 0.07 моль·л⁻¹ S₂O₃²⁻, величины *i*_{пр}ω^{-0.5} не изменяются с ростом *i*_{пр} (рис. 5, кривая 1), что соответству-

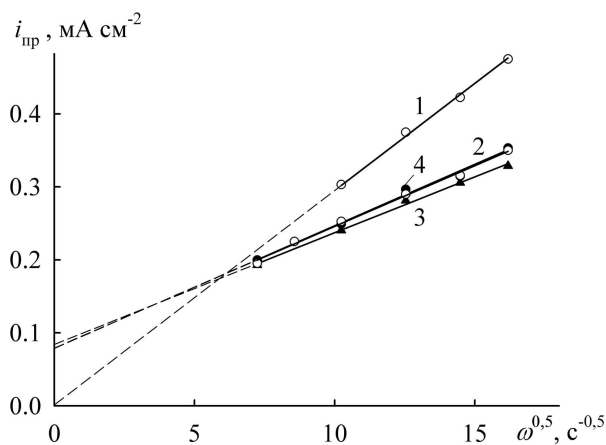


Рис. 4. Зависимости предельных токов от $\omega^{0.5}$. Здесь и на рис. 5 обозначение растворов, как на рис. 3.

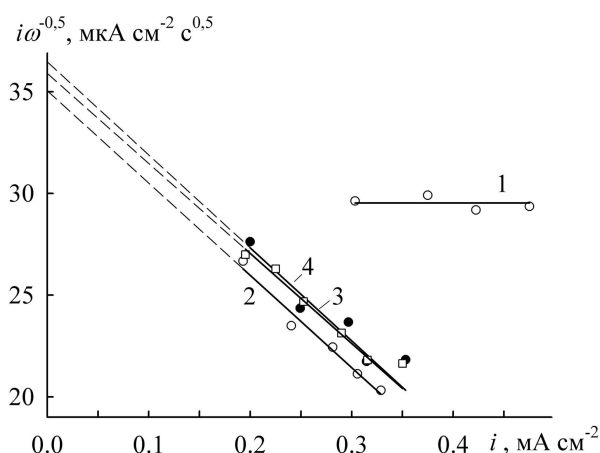
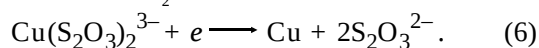
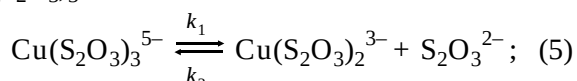


Рис. 5. Зависимости $i\omega^{-0.5}$ — i .

ет диффузионному режиму восстановления. Зависимости $i_{\text{пр}}\omega^{-0.5}$ — $i_{\text{пр}}$, полученные для растворов с большей концентрацией тиосульфат-ионов (соотношение $\text{Cu} : \text{S}_2\text{O}_3$ 1:100—1:200), линейно уменьшаются с ростом $i_{\text{пр}}$ (рис. 5, кривые 2–4), что свидетельствует о протекании предшествующей переносу электрона химической реакции. На основе состава растворов можно предположить, что предшествующей химической реакцией является реакция диссоциации комплекса $\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-}$:



Для электродного процесса с предшествующей химической реакцией (реакции (5), (6)), зависимость величин $i_{\text{пр}}\omega^{-0.5}$ от плотности тока $i_{\text{пр}}$ описывается уравнением [14]:

$$\frac{i_{\text{пр}}}{\omega^{1/2}} = \frac{i_g}{\omega^{1/2}} - \frac{0.62(D/\nu)^{1/6} K i_{\text{пр}}}{(k_1 + k_2[\text{S}_2\text{O}_3])^{1/2}}, \quad (7)$$

здесь $i_{\text{пр}}$ — плотность предельного тока; i_g — гипотетическая плотность предельного тока восстановления всех комплексов меди; k_1 и k_2 — константы скорости прямой и обратной химической реакции; D — коэффициент диффузии; ν — кинематическая вязкость раствора ($\nu = 0.011 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$); $[\text{S}_2\text{O}_3]$ — равновесная концентрация тиосульфат-ионов; K — ступенчатая константа устойчивости $\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-}$. Значение K_3 равно $27.54 (10^{\lg \beta_3 - \lg \beta_2})$.

Величины констант скоростей образования k_1 и распада k_2 $\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$, рассчитанные из экспериментальных значений $i_{\text{пр}}$ по уравнению (7), приведены в табл. 2.

Таким образом, реакции переноса электронов при электрохимическом восстановлении тиосульфатного комплекса меди(I) $\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-}$ предшествует реакция диссоциации. Электрохимически активным комплексом является $\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$. Величины констант скоростей образования и распада этого комплекса из $\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-}$ равны 357 ± 14 и $(1.92 \pm 0.85) \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$ соответственно.

РЕЗЮМЕ. Методами гідродинамічної вольтамперометрії вивчено електрохімічне відновлення тиосульфатних комплексів міді(I) з розчинів, що містять $1 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$ біс(тіосульфато)купрату(I) натрію $\text{Na}_3[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$, 0.07 — $0.2 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ тіосульфату натрію $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (співвідношення $\text{Cu} : \text{S}_2\text{O}_3$ 1:70—1:200) і різну кількість перхлорату натрію NaClO_4 ($C_{\text{Na}^+} = 0.5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, $\text{pH } 9.6 \pm 0.2$). Встановлено, що переносу електрона при електрохімічному відновленні тіосульфатного комплексу міді(I) $\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-}$ передують реакції дисоціації. Електрохімічно активним комплексом є $\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$. Величини констант швидкостей утворення і розпаду цього комплексу з $\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-}$ складають 357 ± 14 і $(1.92 \pm 0.85) \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$ відповідно.

SUMMARY. The electrochemical reduction of copper(I) thiosulfate complexes from solutions containing $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ sodium bis(thiosulfato)cuprate(I) $\text{Na}_3[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$, 0.07 — $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ sodium thiosulfate

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (the ratio $\text{Cu}:\text{S}_2\text{O}_3$ was 1:70—1:200) and different amounts of sodium perchlorate NaClO_4 ($C_{\text{Na}^+} = 0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, pH 9.6 ± 0.2) has been studied by hydrodynamic voltammetry methods. It has been found that electron transfer in the electrochemical reduction of copper(I) thiosulfate complex $\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-}$ is preceded by a dissociation reaction. Electrochemically active complex is $\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$. The values of the rate constants of formation and dissociation of this complex from $\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-}$ are 357 ± 14 and $(1.92 \pm 0.85) \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$ respectively.

ЛИТЕРАТУРА

1. Senanayake G. // Gold Bulletin. -2005. -**38**, № 4. -Р. 170—179.
2. Емельяненко Г.А., Симулин Г.Г. // Укр. хим. журн. -1965. -**31**, № 5. -С. 478—480.
3. Емельяненко Г.А., Портретный В.П., Симулин Г.Г. // Там же. -1967. -**33**, № 9. -С. 969—972.
4. Симулин Г.Г., Мальцев Н.А. // Защита металлов. -1980. -**16**, № 4. -С. 492—496.
5. Гаркуша Г.А. // Журн. общ. химии. -1954. -**24**, № 7. -С. 1108—1113.
6. Alderighi L., Gans P., Ienco A. et al. // Coord. Chem. Rev. -1999. -**184**. -Р. 311—318.
7. Голуб А.М., Добрянская Л.П., Буцко С.С. // Координац. химия. -1975. -**1**, № 9. -С. 1237—1242.
8. Murgulescu I.G., Sahini V.E., Segal M., Damaschin M. // Rev. Roumain Chem. -1964. -**9**, № 1. -Р. 29—32.
9. Nyquist R.A., Kagev R.O. Infrared spectra of inorganic compounds. -New York; London: Akadem. Press, 1971.
10. Black J., Spiccia L., McPhail D.C. // Hydrometallurgy 2003: 5th Intern. symp. honoring prof. I.M. Ritchie, Vancouver, Canada; 24–27 Aug. 2003. -Warrendale; TMS, 2003. -**1**. -Р. 183—194.
11. Торопова В.Ф., Сиротина И.А., Лисова Т.И. // Ученые записки Казанск. ун-та. -1955. -**115**, № 3. -С. 43—52.
12. Gimblett F.G.R., Monk C.B. // Trans. Farad. Soc. -1955. -**51**, № 6. -Р. 793—802.
13. Плесков Ю.В., Филиновский В.Ю. Вращающийся дисковый электрод. -М.: Наука, 1972.
14. Галюс З. Теоретические основы электрохимического анализа. -М.: Мир, 1974.

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

Поступила 22.03.2012

В.С.Кублановский, В.Н.Никитенко, К.П.Руденко

**КИНЕТИКА ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ ПАЛЛАДИЯ(II)
ИЗ ГИДРОКСИЭТИЛИМИНОДИАЦЕТАТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА**

Определены кинетические параметры электровосстановления палладия(II) из гидроксэтилиминодиацетатного электролита, содержащего избыток свободного лиганда, в широком интервале pH. Показано, что в кислом гидроксэтилиминодиацетатном электролите (pH 2.0) предельный катодный ток имеет диффузионную, а в нейтральном электролите (pH 7.4) кинетическую природу. Предложен механизм электровосстановления палладия(II) из гидроксэтилиминодиацетатного электролита.

ВВЕДЕНИЕ. Исследование кинетики и механизма восстановления комплексов палладия(II) вызывает повышенный научный интерес, поскольку металл обладает высокой каталитической активностью, а палладиевые покрытия — уникальными физико-химическими и функциональными свойствами, что делает их практически незаменимыми во многих отраслях промышленности.

В микроэлектронике для нанесения функциональных нанокристаллических покрытий палладием и его сплавами широко используются электролиты на основе комплексонов, поскольку они нетоксичны, устойчивы, легко утилизируются. Комплексоны, являясь полидентатными лигандами ацидного типа, имеют ярко выраженную способность к совместимости с другими лигандами в одной координационной сфере разнолигандного комплекса и торможению электродного процесса или отдельных его стадий, что позволяет управлять с помощью соответствующих электродных стадий структурой и, следовательно, свойствами получаемых покрытий.

В качестве объекта исследования выбраны аналоги аминоксета и иминодиаксета — гидроксэтилиминодиаксатные комплексы палладия(II). Аминоксатные (глицинатные) комплексы палладия(II) представляют как научный [1, 2], так и практический [3, 4] интерес. Глицинатный электролит палладиования позволяет получать мелкокристаллические, хорошо сцепленные с основой палладиевые покрытия, отличающиеся повышенной пластичностью и устойчивостью к высоким температурам (400—600 °C), благодаря чему их можно использовать в качестве катализаторов [4].

Кинетика восстановления палладия (II) на ртутном каплюющем и палладиевом электродах из иминодиаксатного электролита, содержащего 100-кратный избыток свободного лиганда, в интервале pH 3.2—10.5 в присутствии различных фоновых электролитов (NaF, NaClO₄) в атмосфере аргона исследована в работах [5, 6]. Установлено, что предельный катодный ток имеет диффузионную природу. В реакции перехода принимают участие комплексы $[Pd(ida)_2]^{2-}$, которые восстанавливаются необратимо с предшествующей стадией адсорбции.

Практическое использование комплексона-ных электролитов палладиования невозможно без достоверных сведений об ионном составе электролита, массопереносе, составе электрохимически активных комплексов, природе лимитирующих стадий, кинетике и механизме процесса.

Цель работы — определение кинетических параметров восстановления палладия(II) из гидроксэтилиминодиаксатного электролита, содержащего избыток свободного лиганда, в широком интервале pH.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Комплексы палладия(II) с гидроксэтилиминодиаксатом (H₂heida) синтезировали исходя из хлорида палладия(II), растворяя его при интенсивном перемешивании в растворах, содержащих избыток комплексона, при строго определенном значении pH по методике [5].

Исследуемые растворы готовили на бидистиллированной воде из синтезированного гидроксэтилиминодиаксатного комплекса палладия(II) за несколько дней до проведения вольтамперометрических измерений. Состав исследуемого электролита, моль·л⁻¹: [Pdheida] — 5.00·10⁻⁴;

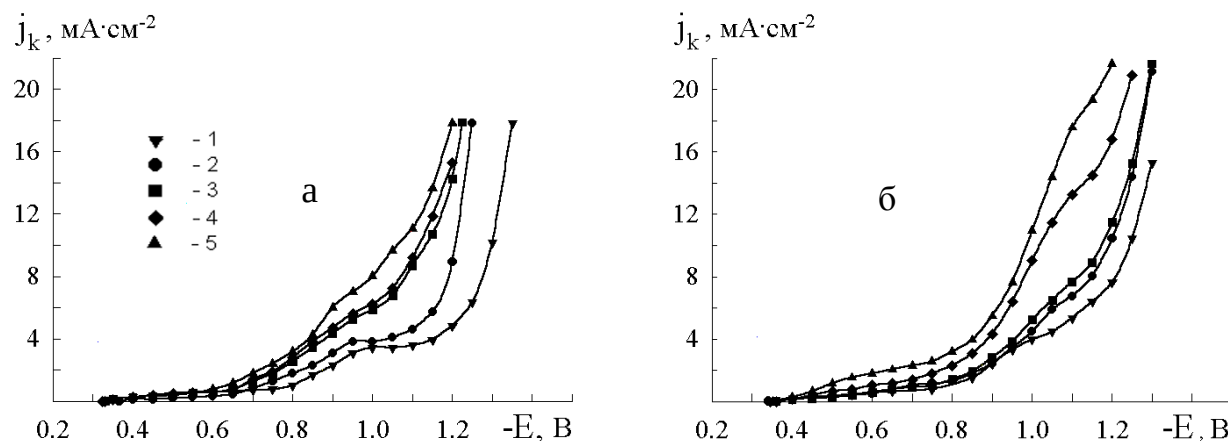


Рис. 1. Поляризационные кривые восстановления палладия(II) из гидроксиэтилиминодиацетатного электролита, содержащего, моль·л⁻¹: [Pdheida] — $5.00 \cdot 10^{-4}$; H₂heida — $5.00 \cdot 10^{-2}$; NaClO₄ — 1.0, при pH 2.0, скорости развертки потенциала 0.001 В·с⁻¹ и температуре, °С (а): 23 (1); 30 (2); 40 (3); 50 (4); 60 (5); температуре 25 °С и скорости развертки потенциала, В·с⁻¹(б): 0.001 (1); 0.005 (2); 0.010 (3); 0.050 (4); 0.100 (5).

H₂heida — $5.0 \cdot 10^{-2}$; NaClO₄ — 1.0; pH 2.0–7.4.

Вольт-амперные E, j -кривые электровосстановления палладия(II) из гидроксиэтилиминодиацетатного электролита снимали с использованием потенциостата ПИ-50.1.1, программатора ПР-8 при скорости изменения потенциала 1–100 мВ·с⁻¹ и регистрировали с помощью двухкоординатного потенциометра Н307/1. Эксперименты проводили в термостатируемой электрохимической ячейке ЯСЭ-2 в атмосфере аргона. Аргон пропускали через исследуемый электролит в течение 60 мин. Температуру исследуемого электролита поддерживали с помощью термостата NBE (U-10) с точностью ± 0.1 °С.

Рабочий электрод представлял собой торец платиновой проволоки диаметром 1 мм, на который предварительно перед каждым опытом наносили слой палладия из хлоридно-аммонийного электролита [7] при плотности тока 5 мА/см² в течение 20 мин. В качестве вспомогательного электрода использовали платиновую проволоку, запаянную в стекло. Значения потенциалов приведены относительно хлорсеребряного электрода сравнения.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. На стационарных E, j -кривых электровосстановления палладия(II) из гидроксиэтилиминодиацетатного электролита, содержащего избыток свободного лиганда, в атмосфере аргона в области pH 2.0–7.4 наблюдается одна ступень предельного тока (рис. 1). Величина предельного тока прямо про-

порциональна концентрации восстанавливающихся на электроде комплексов палладия(II).

Природу предельного тока при восстановлении палладия(II) из гидроксиэтилиминодиацетатного электролита устанавливали из нестационарных E, j -кривых (рис. 1), построенных в координатах $j_p - v^{1/2}$ [8], где j_p — ток пика, А·см⁻²; v — скорость развертки потенциала, В·с⁻¹. В кислом гидроксиэтилиминодиацетатном электролите (pH 2.0) зависимость $j_p = f(v^{1/2})$, как следует из рис. 2, представляет собой прямую линию, ко-

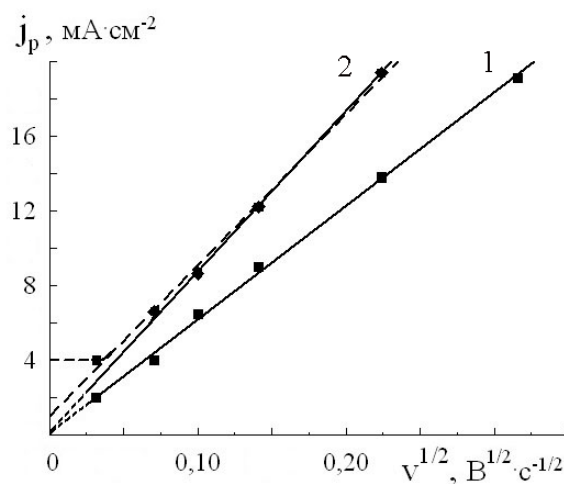


Рис. 2. Зависимость плотности предельного катодного тока от скорости развертки потенциала в гидроксиэтилиминодиацетатном электролите, содержащем, моль·л⁻¹: [Pdheida] — $5.00 \cdot 10^{-4}$; H₂heida — $5.00 \cdot 10^{-2}$; NaClO₄ — 1.0, при 22 °С от pH: 2.0 (1); 7.4 (2).

торая экстраполируется в начало координат, что свидетельствует о диффузионной природе предельного катодного тока восстановления палладия(II) из исследуемого электролита. В нейтральном гидроксэтилиминодиацетатном электролите (рН 7.4) зависимость $j_p = f(v^{1/2})$ прямолинейна, но не экстраполируется в начало координат, то есть восстановление палладия(II) из исследуемого электролита осложнено, по-видимому, адсорбцией восстанавливающихся ионов на поверхности электрода или предшествующей химической стадией диссоциации бис-гидроксэтилиминодиацетатных комплексов палладия(II).

Значения коэффициентов диффузии восстанавливающихся на палладиевом электроде гидроксэтилиминодиацетатных комплексов палладия(II) в кислом (рН 2.0) и нейтральном (рН 7.4) электролитах, содержащих 100-кратный избыток свободного лиганда, вычисленные из тангенса угла наклона прямых $j_p = f(v^{1/2})$ (рис. 2) по уравнению [8], составляют $1.63 \cdot 10^{-5}$ и $2.49 \cdot 10^{-5}$ см²·с⁻¹ соответственно. Расхождение вычисленных значений коэффициентов диффузии гидроксэтилиминодиацетатных комплексов палладия(II) обусловлено, по-видимому, различным составом ЭАК, принимающих участие в реакции перехода в кислом (рН 2.0) и нейтральном (рН 7.4) электролитах.

Значения кинетических параметров восстановления палладия(II) из гидроксэтилиминодиацетатного электролита, содержащего избыток свободного лиганда, в интервале рН 2.0—7.4 определяли из стационарных E, j -кривых, построенных в координатах $\Delta E - \lg[(j \cdot j_d)/(j_d - j)]$, то есть учитывалось влияние концентрационной поляризации на кинетику электродного процесса.

Значения наклонов b_k прямолинейных ΔE , $\lg[(j \cdot j_d)/(j_d - j)]$ -зависимостей в гидроксэтилиминодиацетатном электролите в интервале рН 2.0—7.4 составляет 0.231 ± 0.017 В, а при повышении температуры раствора от 23 до 50 °С соответствует 0.232 ± 0.019 В. Кажущийся коэффициент переноса электрона α' в интервале рН 2.0—7.4 равен 0.25 ± 0.03 , а в диапазоне температур 23—50 °С — 0.27 ± 0.01 . Плотность тока обмена незначительно увеличивается при повышении рН исследуемого электролита от 2.0 до 7.4 или температуры от 23 до 50 °С.

Значения коэффициентов диффузии гидроксэтилиминодиацетатных комплексов палла-

дия(II), определенные из зависимости величины предельного диффузионного тока j_d стационарных E, j -кривых от объемной концентрации восстанавливающихся ионов [9], увеличиваются прямо пропорционально температуре исследуемого электролита и составляют при рН 2.0 и 7.4 $(0.74—1.21) \cdot 10^{-5}$ и $(0.83—2.02) \cdot 10^{-5}$ см²·с⁻¹ соответственно. Толщину диффузионного слоя δ_0 принимали равной $2 \cdot 10^{-4}$ см [10].

Среднее координационное число электрохимически активных комплексов (ЭАК) по ионам водорода при постоянном перенапряжении ($\Delta E = 0$) и переменной равновесной концентрации лиганда ($[heida]_0^{2-} \neq \text{const}$) определяли по уравнению [11]:

$$\frac{\partial \ln j_0}{\partial \ln [H]_0^+} + \frac{n}{n} \frac{\partial \ln [L]_0^{2-}}{\partial \ln [H]_0^+} + \frac{\alpha z F}{RT} \cdot \frac{\partial E_p}{\partial \ln [H]_0^+} = p, \quad (1)$$

где E_p — равновесный потенциал палладиевого электрода в исследуемой системе, В; j_0 — ток обмена, А·см⁻²; $[L]_0^{2-}$ — равновесная концентрация лиганда в объеме электролита, моль·л⁻¹; $\frac{n}{n} = \frac{\partial \ln \Phi}{\partial \ln [L]_0^{2-}}$ — координационное число комплексных ионов по лиганду $[heida]_0^{2-}$, преобладающих в объеме электролита; $[H]_0^+$ — равновесная концентрация ионов водорода в объеме электролита; остальные обозначения общепринятые.

При постоянной равновесной концентрации лиганда ($[heida]_0^{2-} = \text{const}$) уравнение (1) преобразуется в следующее выражение [11]:

$$\frac{\partial \ln j_0}{\partial \ln [H]_0^+} + \frac{\partial \ln \Phi}{\partial \ln [H]_0^+} + \frac{\alpha z F}{RT} \cdot \frac{\partial E_p}{\partial \ln [H]_0^+} = p. \quad (2)$$

Экспериментальные данные, используемые при расчетах, приведены в таблице, из которой следует, что закомплексованность палладия(II) в гидроксэтилиминодиацетатном электролите растет с увеличением равновесной концентрации лиганда и повышением рН раствора.

Зависимости равновесного (стационарного) потенциала палладиевого электрода в исследуемой системе и логарифма плотности тока обмена j_0 от рН раствора представлены на рис. 3 и 4 соответственно. Вычисленные значения производной $\partial E_p / \partial \lg [H]_0^+$ равны -0.009 и $+0.059$ в интервале рН 2.0—4.6 и 4.6—7.4 соответственно. Значение производной $\partial \lg j_0 / \partial \lg [H]_0^+$ в интервале

Экспериментальные данные для определения состава ЭАК при восстановлении палладия(II) из гидроксипалиминодиацетатного электролита

Ион	C_{H_2heida} , моль·л ⁻¹	pH ₀	$\frac{\partial E_p}{\partial \lg[H]_0^+}$	$\frac{\partial \lg j_0}{\partial \lg[H]_0^+}$	$\frac{\partial \lg \Phi}{\partial \lg[L]_0^{2-}}$	$\frac{\partial \lg[L]_0^{2-}}{\partial \lg[H]_0^+}$	α'	$\bar{p}$
[H] ⁺	0.050	2.0—4.6	-0.009	-0.11	1.35	-1.36	0.25 ± 0.03	-2
[H] ⁺	0.050	4.6—7.4	+0.059	-0.11	2.00	-0.64	0.25 ± 0.03	-1

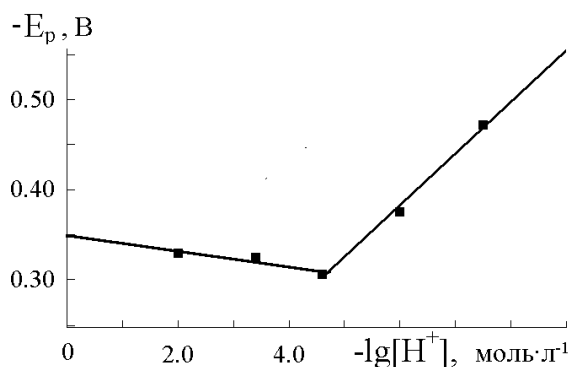


Рис. 3. Зависимость равновесного (стационарного) потенциала палладиевого электрода в гидроксипалиминодиацетатном электролите, содержащем, моль·л⁻¹: [Pdheida] — 5.00·10⁻⁴; H₂heida — 5.00·10⁻²; NaClO₄ — 1.0, при 22 °C от pH раствора.

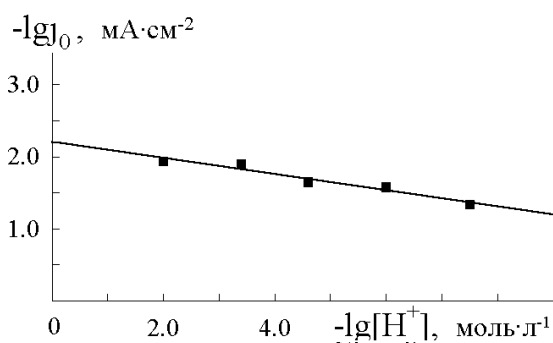


Рис. 4. Зависимость логарифма плотности тока обмена в гидроксипалиминодиацетатном электролите, содержащем, моль·л⁻¹: [Pdheida] — 5.00·10⁻⁴; H₂heida — 5.00·10⁻²; NaClO₄ — 1.0, при 22 °C от pH раствора.

pH 2.0—7.4 равно -0.11. Среднее координационное число ЭАК по ионам водорода* в гидроксипалиминодиацетатном электролите равно

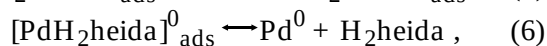
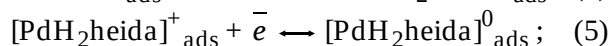
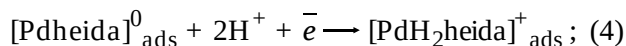
-2 и -1 в интервале pH 2.0—4.6 и 4.6—7.4 соответственно.

Среднее координационное число комплексных ионов $[Pd(heida)_n]^{2-2n}$, преобладающих в объеме гидроксипалиминодиацетатного электролита, содержащего избыток свободного лиганда, при pH 2.0 и 7.4, вычисленное по уравнению [12], равно 1 и 2 соответственно. Электрохимически активной формой ионов, которые принимают непосредственное участие в реакции перехода при восстановлении палладия(II) из исследуемого электролита, содержащего избыток свободного лиганда, в интервале pH 2.0—7.4 являются комплексы $[Pdheida]$. В кислом гидроксипалиминодиацетатном электролите (pH 2.0) электродный процесс не осложнен кинетическими явлениями в объеме электролита и лимитируется смешанной кинетикой — диффузией восстанавливаемых ионов к поверхности электрода и реакцией перехода. В нейтральном гидроксипалиминодиацетатном электролите (pH 7.4) катодный процесс осложнен, по-видимому, адсорбцией восстанавливаемых ионов на поверхности палладиевого электрода или предшествующей химической стадией — диссоциацией комплексов $[Pd(heida)_2]^{2-}$, преобладающих в объеме раствора и прикатодном слое исследуемого электролита, содержащего избыток свободного лиганда.

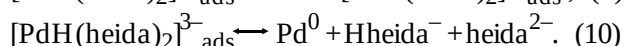
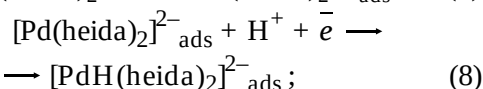
Вероятный механизм электрохимического восстановления палладия(II) из кислого гидроксипалиминодиацетатного электролита (pH 2.0), содержащего 100-кратный избыток свободного лиганда, можно представить схемой:



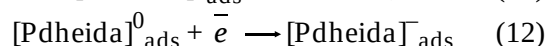
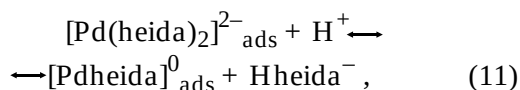
* Определить среднее координационное число ЭАК по лиганду в гидроксипалиминодиацетатном электролите состава $1:1 \leq C_{Pd^{2+}}/C_{H_2heida} < 1:100$ не представляется возможным вследствие плохой растворимости комплекса $[Pd(heida)_2]^{2-}$ и, следовательно, недоступности экспериментального приготовления электролита данного состава.



а в нейтральном электролите (рН 7.4) — следующей схемой:



Учитывая кинетическую природу предельного тока при рН 7.4, реакция (8), по-видимому, протекает в две стадии:



и далее следует обратимое присоединение второго электрона.

РЕЗЮМЕ. Визначено кінетичні параметри електровідновлення паладію(II) з гідроксиетилімінодіацетатного електроліту, що містять надлишок вільного ліганду, в широкому інтервалі рН (2.0—7.4). Показано, що в кислому гідроксиетилімінодіацетатному електроліті (рН 2.0) граничний катодний струм має дифузійну, а в нейтральному електроліті (рН 7.4) — кінетичну природу. Запропоновано механізм електровідновлення паладію(II) з гідроксиетилімінодіацетатного електроліту.

SUMMARY. The kinetic parameters of palladium(II) electroreduction from a hydroxyethyliminodiacetate electrolyte containing an excess free ligand in a wide pH range have been determined. It has been shown that in acid hydroxyethyliminodiacetate electrolyte (pH 2.0), limiting cathode current is of diffusion nature and in neutral electrolyte (pH 7.4) of kinetic nature. The mechanism of palladium(II) electroreduction from hydroxyethyliminodiacetate electrolyte has been proposed.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кравцов В.И. // Электрохимия. -2004. -**40**, № 12. -С. 1494—1502.
2. Kublanovsky V.S., Nikitenko V.N. // Electrochim. Acta. -2011. -**56**. -Р. 2110—2115.
3. А.с. № 323467, СССР, МКИ С 23b 5/30. -Опубл. 10.12.1971; Бюл. № 1.
4. Кублановский В.С., Никитенко В.Н., Чоренька Н.В. // Фізико-хімічна механіка матеріалів. -2006. -№ 5. -С. 620—624.
5. Русских Я.В., Кравцов В.И. // Электрохимия. -1997. -**33**, № 10. -С. 1240—1247.
6. Кублановский В.С., Никитенко В.Н., Руденко К.П. // Укр. хим. журн. -2009. -**75**, № 7. -С. 56—61.
7. Каданер Л.И. Электроосаждения благородных и редких металлов. -Киев: Техніка, 1968.
8. Гороховская В.И., Гороховский В.М. Практикум по электрохимическим методам анализа. -М.: Высш. шк., 1983.
9. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Электрохимия. -М.: Высш. шк., 1987.
10. Никитенко В.Н., Литовченко К.И., Кублановский В.С., Городыский А.В. // Электрохимия. -1979. -**15**, № 4. -С. 501—506.
11. Никитенко В.Н., Литовченко Л.И., Кублановский В.С. // Укр. хим. журн. -1993. -**59**. -С. 168—172.
12. Шлефер Г.Л. Комплексообразование в растворах. -М.;Л.: Химия, 1964.

УДК 543.426: 546.65:615.07

А.В.Анелъчик, А.В.Егорова, В.П.Антонович, Д.И.Александрова, И.И.Леоненко**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФЛУРБИПРОФЕНА И НАПРОКСЕНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СЕНСИБИЛИЗИРОВАННОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ЛАНТАНИДОВ**

Для люминесцентного определения двух представителей нестероидных противовоспалительных препаратов флурбипрофена (L_1) и напроксена (L_2) в качестве аналитических форм предложены разнолигандные комплексы Tb(III) : L_1 :триоктилфосфиноксид (ТОФО) = 1:1:2 и Eu(III): L_2 :ТОФО = 1:1:2. В обоих случаях максимальная интенсивность 4f-люминесценции наблюдается в присутствии неионного детергента тритон X-100. Разработаны методики определения L_1 и L_2 в дозированных лекарственных формах с пределами обнаружения, соответственно, 0.015 и 0.033 мкг/мл.

ВВЕДЕНИЕ. К группе нестероидных противовоспалительных препаратов (НПВП) относятся вещества, оказывающие ингибирующее влияние на циклооксигеназу, и таким образом снижающие биосинтез простагландинов и тромбксана) и препятствующие агрегации тромбоцитов [1]. Широкое применение в медицинской практике НПВП, требования аналитического контроля качества этих препаратов обуславливает необходимость разработки простых, экспрессных и высокочувствительных методик их определения в дозированных лекарственных формах.

Комплексные соединения ионов лантанидов Ln(III) широко применяют для люминесцентного определения биологически активных соединений (БАС), выступающих в качестве лигандов [2—5]. Эффективность 4f-люминесценции таких комплексов определяется наличием функциональных групп в БАС, ответственных за процесс комплексообразования, а также зависит от соответствия энергий триплетных уровней лигандов и возбужденных уровней ионов лантанидов. Возможность определения БАС без отделения их от биоматрицы позволяет использовать сенсibilизированную люминесценцию лантанидов (СЛЛ) в анализе различных биологических объектов [6].

Кроме фармакопейных ВЭЖХ методик определения флурбипрофена и напроксена [7], для количественного определения этих препаратов ранее было предложено несколько методов: производной спектрофотометрии [8], хемилюмине-

сценции [9], ВЭЖХ [10, 11] после его предварительного экстракционного извлечения из биологических жидкостей человека, фосфориметрии [12], флуориметрии [13, 14], капиллярного электрофореза [15], ионометрии [16]. Однако большинство предлагаемых методик трудоемки и, в ряде случаев, требуют использования дорогостоящего оборудования.

В данной работе изучена возможность применения сенсibilизированной люминесценции ионов лантанидов для определения флурбипрофена и напроксена в дозированных лекарственных формах. Выбор именно этих представителей ряда НПВП обусловлен особенностями люминесценции их комплексов с ионами Tb(III) и Eu(III).

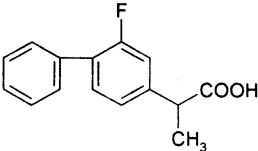
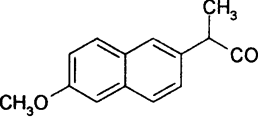
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Использовали реактивы квалификации не ниже ч.д.а. и бидистиллированную воду. Стандартные растворы хлоридов тербия и европия (0.01 моль/л) готовили из соответствующих оксидов высокой чистоты. Концентрацию металлов устанавливали комплексонометрически.

В работе применяли фармацевтические субстанции флурбипрофена (L_1) и напроксена (L_2), исходные растворы которых ($1 \cdot 10^{-3}$ моль/л) получали растворением их точных навесок: для L_1 — в воде при подщелачивании 0.1 моль/л раствором NaOH до pH 8–9 и для L_2 — в этаноле. Точные навески поверхностно-активных веществ (ПАВ) растворяли в воде. Раствор ($1 \cdot 10^{-3}$ моль/л) триоктилфосфиноксида (ТОФО) готовили растворением точной навески препарата в этаноле.

© А.В.Анелъчик, А.В.Егорова, В.П.Антонович, Д.И.Александрова, И.И.Леоненко, 2012

Т а б л и ц а 1

Спектрально-люминесцентные характеристики лигандов и их комплексов с ионами лантанидов(III) в присутствии ТОФО и тритона X-100

Соединение	T , см ⁻¹	$\lambda_{\text{погл}}$, нм	ϵ , л·моль ⁻¹ ·см ⁻¹	$\lambda_{\text{возб}}$, нм	Ln	τ , мкс
 Флурбипрофен, L ₁	20650	247	20000	290	Tb	1930
 Напроксен, L ₂	20200	332 272	1828 4968	290	Eu	1350

Необходимые значения pH среды создавали с помощью 40%-го водного раствора уротропина и ацетатно-аммиачных буферных растворов.

Спектры возбуждения люминесценции и люминесценции, а также времена жизни регистрировали с помощью спектрофлуориметра Cary Eclipse (Varian) с ксеноновой лампой 150 W. Все измерения проводили при комнатной температуре (21–23 °C). Спектры люминесценции ионов европия(III) регистрировали в области 560–650 нм с $\lambda_{\text{макс}} = 580, 590$ и 612 нм (переходы $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ и $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ соответственно); тербия(III) — в области 480–620 нм с $\lambda_{\text{макс}} = 490, 545$ и 590 нм (переходы $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$ соответственно).

Электронные спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре UV-2401 PC (Shimadzu) с использованием кварцевых кювет ($l = 1$ см).

Значения pH растворов измеряли pH-метром Lab 850 (Schott Instruments GmbH) со стеклянным электродом, калибровку которого проводили с помощью стандартных буферных растворов.

Значения энергий триплетных уровней L₁ и L₂ определяли из спектров фосфоресценции их гадoliniевых комплексов, регистрируемых при 77 K [17].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Структурные формулы и некоторые оптические характеристики исследуемых лекарственных препаратов

приведены в табл. 1.

Рассматриваемые лиганды содержат карбоксильную группу, благодаря которой L₁ и L₂ образуют комплексные соединения с ионами лантанидов. Спектры поглощения лигандов характеризуются наличием полос поглощения в УФ-области спектра с высокими молярными коэффициентами светопоглощения (ϵ). Энергия триплетного уровня (T) L₁ выше энергии возбужденного уровня Tb(III) (20500 см⁻¹), а энергия триплетного уровня L₂ выше энергии возбужденного уровня Eu(III) (17300 см⁻¹). Это означает, что при комплексообразовании возможен перенос энергии возбуждения от

лиганда L₁ к ионам Eu(III) и Tb(III), а от лиганда L₂ только к ионам Eu(III). Экспериментально подтверждено, что при комплексообразовании L₁ сенсибилизирует люминесценцию Eu(III) и Tb(III), а L₂ — только Eu(III).

Комплексообразование Tb(III) с L₁ и Eu(III) с L₂ наблюдается в интервале pH 2.5–9.5 с максимумами интенсивности люминесценции ($I_{\text{люм}}$) при pH 6.5–7.5 (рис. 1). pH растворов создают добавлением 0.2 мл 40 %-го раствора уротропина.

Установлено, что метанол, этанол, диметилформамид, диметилсульфоксид уменьшают $I_{\text{люм}}$ комплексов на 50–70 %; ацетон, изопропанол —

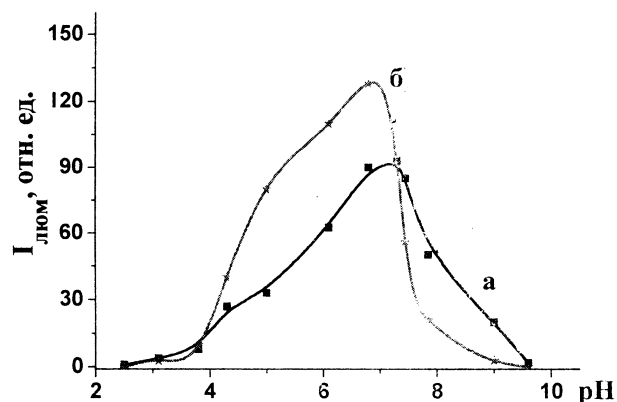


Рис. 1. Зависимости интенсивности люминесценции комплексов Tb(III) с флурбипрофеном (а) и Eu(III) с напроксеном (б) от pH среды. Здесь и на рис. 2 $C_{Ln} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $C_L = 5$ мкг/мл.

на 95–100 %. Максимальная $I_{\text{люм}}$ наблюдается в водной среде.

Методом ограниченного логарифмирования определено соотношение компонентов в двойных комплексных соединениях $\text{Ln} : \text{L} = 1:2$.

Установлено, что в случае координационно-ненасыщенных комплексных соединений (в избытке металла) $\text{Ln} : \text{L} = 1:1$ интенсивность их 4f-люминесценции зависит от введения поверхностно-активных и донорно-активных веществ. Исследовано влияние катионных, анионных, неионных ПАВ и ТОФО (рис. 2). Из рисунка видно, что наибольшее увеличение $I_{\text{люм}}$ — в 2.8 и 5.6 раз для Tb(III)-L_1 и Eu(III)-L_2 соответственно достигается в присутствии ТОФО в результате образования разнолигандного комплекса (РЛК): $\text{Ln(III)} : \text{L} : \text{ТОФО} = 1:1:2$, соотношение компонентов в котором определено методом ограниченного логарифмирования. Среди всех изученных ПАВ наибольшее влияние оказывает тритон X-100, увеличивая $I_{\text{люм}}$ в 2.5 и 2.0 раза для комплексов Tb(III)-L_1 и Eu(III)-L_2 соответственно.

Влияние тритона X-100 еще более существенно в случае РЛК: установлено значительное увеличение $I_{\text{люм}}$ РЛК $\text{Tb(III)-L}_1\text{-ТОФО}$ (рис. 3, а) и $\text{Eu(III)-L}_2\text{-ТОФО}$ в 7.3 и 5.5 раза соответственно.

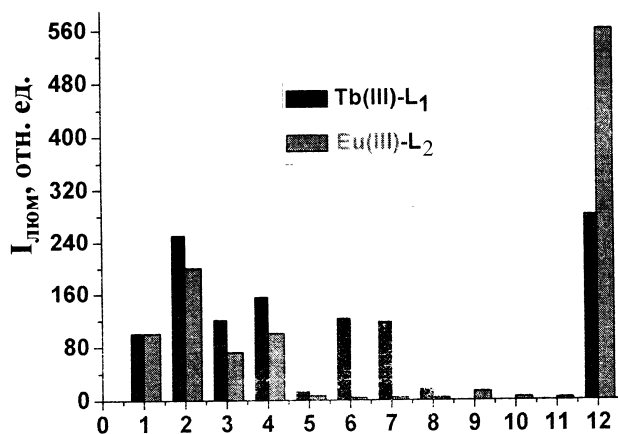


Рис. 2. Влияние ПАВ и ТОФО на интенсивность люминесценции комплексов Ln-L . Диаграммы соответствуют соединениям: 1 — Ln-L ; 2 — тритон X-100; 3 — этоний; 4 — твин 80; 5 — цетилтриметиламмоний бромид; 6 — децилпиридиний хлорид; 7 — тридецилпиридиний хлорид; 8 — цетилпиридиний бромид; 9 — додецилсульфат натрия; 10 — тетрадецилсульфат натрия; 11 — цетилсульфат натрия; 12 — триоктилфосфиноксид.

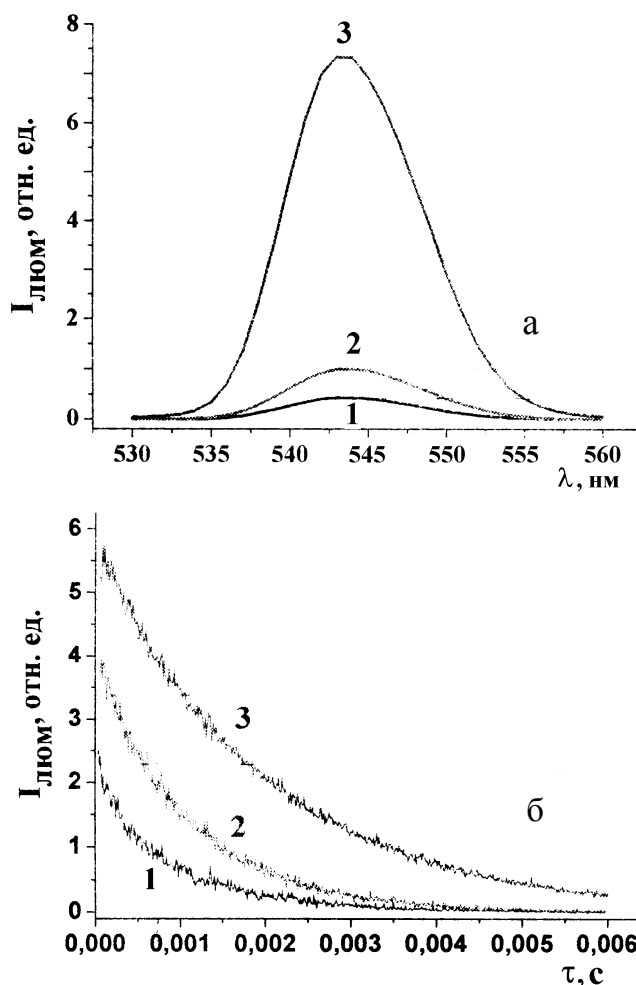


Рис. 3. Спектры люминесценции (а) и кривые затухания люминесценции (б) систем: 1 — Tb(III)-L_1 ; 2 — $\text{Tb(III)-L}_1\text{-ТОФО}$; 3 — $\text{Tb(III)-L}_1\text{-ТОФО-тритон X-100}$. $C_{\text{Tb}} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $C_{\text{L}_1} = 5$ мкг/мл; $C_{\text{ТОФО}} = 3 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $C_{\text{тритон X-100}} = 0.1\%$; $\tau = 830$ (1), 1070 (2), 1930 мкс (3).

но и времени жизни возбужденного состояния иона лантанида(III) (рис. 3, б).

На рис. 4 представлены спектры возбуждения люминесценции комплексов $\text{Tb(III)-L}_1\text{-ТОФО}$ (рис. 4, а) и $\text{Eu(III)-L}_2\text{-ТОФО}$ (рис. 4, б) в присутствии тритона X-100, которые находятся в УФ-области спектра.

Интенсивность люминесценции максимальна через 10 мин после смешивания компонентов и постоянна в течение 24 ч. Установлено, что $I_{\text{люм}}$ соответствующих РЛК зависит от концентрации L_1 и L_2 .

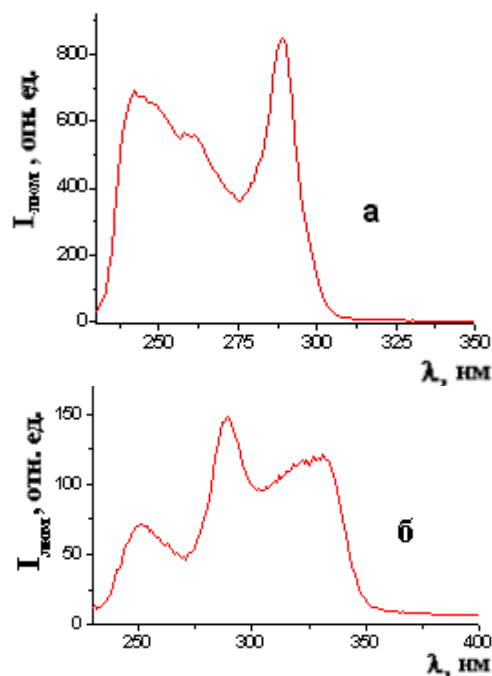


Рис. 4. Спектры возбуждения комплексов Tb(III)–L₁–ТОФО–тритон X-100 (а) и Eu(III)–L₂–ТОФО–тритон X-100 (б). C_L = 5 мкг/мл; C_{Ln} = 10^{–3} моль/л.

На основании люминесцентных свойств комплексов в качестве аналитических форм для определения L₁ и L₂ в дозированных лекарственных формах выбраны системы Tb–L₁–ТОФО–тритон X-100 и Eu–L₂–ТОФО–тритон X-100.

Содержание основного вещества в препаратах определяли методом стандартного образца.

Определение флурбипрофена в таблетках Флугалин. Для построения градуировочного графика в ряд мерных колб вместимостью 10.0 мл помещали 1.0 мл 0.01 моль/л раствора хлорида тербия, прибавляли 0.05, 0.1, 0.5 мл стандартного раствора флурбипрофена (10 мкг/мл) и 0.1, 0.3, 0.5, 0.7 мл стандартного раствора флурбипрофена (100 мкг/мл), 0.2 мл 40 %-го водного раствора уротропина, 0.3 мл 0.01 моль/л раствора ТОФО, 1 мл 1.0 % раствора тритона X-100. Параллельно готовили раствор контрольного опыта, который содержал все компоненты, кроме стандартного раствора флурбипрофена. Растворы доводили до метки водой и перемешивали. Через 10 мин измеряли интенсивность люминесценции при λ_{эмис} = 545 нм (λ_{возб} = 290 нм) (рис. 5, а). Для флурбипрофена график линеен в интервале концентраций 0.05–7.0 мкг/мл с ко-

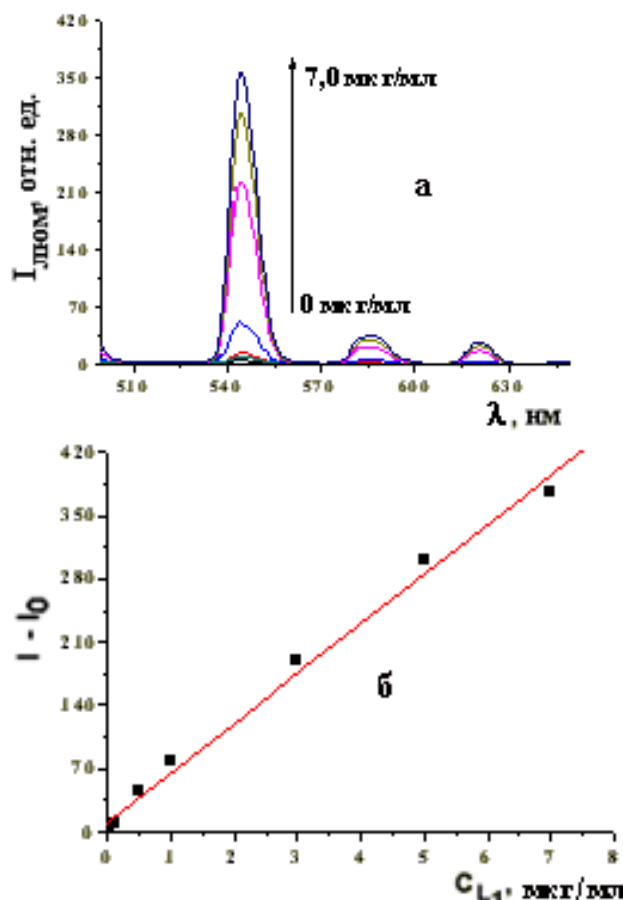


Рис. 5. Спектры люминесценции комплекса Tb(III)–L₁–ТОФО–тритон X-100 в присутствии различных концентраций L₁ (а); калибровочный график для определения L₁ (б). C_{Tb} = 10^{–3}, C_{ТОФО} = 3·10^{–4} моль/л; C_{тритонX-100} = 0.1 %.

эффициентом корреляции 0.996 (рис. 5, б).

Для определения флурбипрофена 20 предварительно взвешенных таблеток препарата растирали в ступке до порошкообразного состояния. Навеску порошка (m₁), эквивалентную средней массе таблетки (b), помещали в мерную колбу вместимостью 100.0 мл, растворяли в 70 мл воды при подщелачивании 0.1 моль/л раствором NaOH до pH 8–9 и доводили до метки водой. 2.0 мл полученного раствора помещали в мерную колбу вместимостью 10.0 мл и доводили до метки тем же растворителем. Полученный раствор фильтровали через бумажный фильтр “синяя лента”, отбрасывая первые порции фильтрата. Аликвоту 0.1 мл фильтрата помещали в мерную колбу вместимостью 10.0 мл, прибавля-

ли все реагенты, как описано при построении градуировочного графика, и измеряли интенсивность люминесценции ($I_{\text{пр}}$) при $\lambda_{\text{эмис}} = 545 \text{ нм}$ ($\lambda_{\text{возб}} = 290 \text{ нм}$).

Параллельно измеряли интенсивность люминесценции раствора рабочего стандартного образца (РСО) флурбипрофена ($I_{\text{ст}}$). Для этого $0.050 \text{ г } L_1 (m_0)$ растворяли в 100.0 мл воды при подщелачивании 0.1 моль/л раствором NaOH до $\text{pH } 8-9$, 2.0 мл полученного раствора помещали в мерную колбу вместимостью 10.0 мл и доводили до метки тем же растворителем. Аликвоту 0.1 мл полученного раствора (концентрация 100 мг/мл) помещали в мерную колбу вместимостью 10.0 мл , добавляли все реагенты, как описано при построении градуировочного графика. Измеряли интенсивность люминесценции ($I_{\text{ст}}$) в указанных выше условиях.

Готовили раствор контрольного опыта, который содержит все компоненты, кроме стандартного раствора флурбипрофена, и измеряли интенсивность люминесценции (I_0) в указанных выше условиях. При расчете интенсивностей люминесценции исследуемого раствора и раствора РСО учитывали $I_{\text{люм}}$ контрольного опыта.

Содержание флурбипрофена в одной таблетке (g) рассчитывали по формуле:

$$X_1 = \frac{I_1 \cdot m_0 \cdot b \cdot 2 \cdot 0.1 \cdot 100 \cdot 10 \cdot 10}{I_2 \cdot m_1 \cdot 100 \cdot 10 \cdot 10 \cdot 2 \cdot 0.1} = \frac{I_1 \cdot m_0 \cdot b}{I_2 \cdot m_1},$$

где I_1 — интенсивность люминесценции исследуемого раствора ($I_{\text{пр}} - I_0$); I_2 — интенсивность люминесценции раствора РСО L_1 ($I_{\text{ст}} - I_0$).

Определение напроксена в таблетках Naprosyn. Построение градуировочного графика выполняли следующим образом. В ряд мерных колб вместимостью 10.0 мл помещали 1.0 мл 0.01 моль/л раствора хлорида европия, прибавляли $0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 1.0 \text{ мл}$ стандартного раствора напроксена (10 мкг/мл) и $0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.7 \text{ мл}$ стандартного раствора напроксена (100 мкг/мл), доводили объем до 2.0 мл этанолом, затем прибавляли 0.2 мл 40% -го водного раствора уротропина, 0.1 мл 0.01 моль/л раствора ТОФО, 1 мл 1.0% раствора тритона X-100. Параллельно готовили раствор контрольного опыта, который содержал все компоненты, кроме стандартного раствора напроксена. Растворы доводили до метки водой и перемешивали. Через 10 мин измеряли интенсивность люминесценции при $\lambda_{\text{эмис}} =$

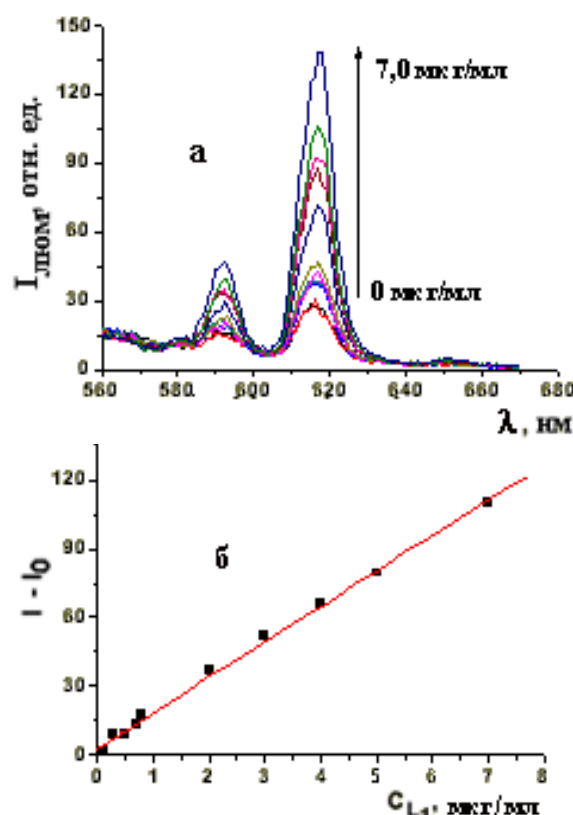


Рис. 6. Спектры люминесценции комплекса $\text{Eu(III)}-L_2\text{-ТОФО-тритон X-100}$ в присутствии различных концентраций L_2 (а); калибровочный график для определения L_2 (б). $C_{\text{Eu}} = 10^{-3}$, $C_{\text{ТОФО}} = 3 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$; $C_{\text{тритон X-100}} = 0.1\%$.

$= 615 \text{ нм}$ ($\lambda_{\text{возб}} = 290 \text{ нм}$) (рис. 6, а). Для напроксена график линеен в интервале концентраций $0.1-7.0 \text{ мкг/мл}$ с коэффициентом корреляции 0.998 (рис. 6, б).

Для определения напроксена 20 предварительно взвешенных таблеток препарата растирали в ступке до порошкообразного состояния. Навеску порошка (m_1), эквивалентную средней массе таблетки (b), помещали в мерную колбу вместимостью 200.0 мл , растворяли в 120 мл этанола и доводили до метки тем же растворителем. 2.0 мл полученного раствора помещали в мерную колбу вместимостью 10.0 мл и доводили до метки тем же растворителем. Полученный раствор фильтровали через бумажный фильтр “синяя лента”, отбрасывая первые порции фильтрата. Аликвоту 0.1 мл фильтрата помещали в мерную колбу вместимостью 10.0 мл , прибавляли все реагенты, как описано при построении

градуировочного графика, и измеряли интенсивность люминесценции ($I_{\text{пр}}$) при $\lambda_{\text{эмис}} = 615$ нм ($\lambda_{\text{возб}} = 290$ нм).

Параллельно измеряли интенсивность люминесценции раствора рабочего стандартного образца (PCO) напроксена ($I_{\text{ст}}$). Для этого 0.050 г L_2 (m_0) растворяли в 100.0 мл этанола, 2.0 мл полученного раствора помещали в мерную колбу вместимостью 10.0 мл и доводили до метки тем же растворителем. Аликвоту 0.3 мл полученного раствора (100 мкг/мл) помещали в мерную колбу вместимостью 10.0 мл, прибавляли все реагенты, как описано при построении градуировочного графика. Измеряли интенсивность люминесценции ($I_{\text{ст}}$) в указанных выше условиях.

Готовили раствор контрольного опыта, который содержит 1.0 мл этанола и все компоненты, кроме стандартного раствора напроксена, и измеряли интенсивность люминесценции (I_0) в указанных выше условиях. При расчете интенсивностей люминесценции исследуемого раствора и раствора PCO учитывали $I_{\text{люм}}$ контрольного опыта.

Содержание напроксена в одной таблетке (г) рассчитывали по формуле:

$$X_1 = \frac{I_1 \cdot m_0 \cdot b \cdot 2 \cdot 0.3 \cdot 200 \cdot 10 \cdot 10}{I_2 \cdot m_1 \cdot 100 \cdot 10 \cdot 10 \cdot 2 \cdot 0.1} = \frac{I_1 \cdot m_0 \cdot b \cdot 6}{I_2 \cdot m_1},$$

где I_1 — интенсивность люминесценции исследуемого раствора ($I_{\text{пр}} - I_0$); I_2 — интенсивность люминесценции раствора PCO L_2 ($I_{\text{ст}} - I_0$).

Результаты определения флурбипрофена и напроксена с использованием предложенных люминесцентных и фармакопейных ВЭЖХ-методик [7] приведены в табл. 2. Сопоставление по t -критерию результатов определения флурбипрофена и напроксена в дозированных лекарственных формах, полученных люминесцентным и ВЭЖХ-методами, показало сопоставимость методов и отсутствие систематических ошибок.

Пределы обнаружения флурбипрофена и напроксена, рассчитанные по 3-критерию, составили 0.015 и 0.033 мкг/мл соответственно.

ВЫВОДЫ. Обнаружена возможность применения сенсibilизированной люминесценции ионов лантанидов для определения флурбипрофена и напроксена в дозированных лекарственных формах. В качестве аналитических форм пред-

Т а б л и ц а 2

Результаты определения флурбипрофена и напроксена в таблетированных лекарственных формах ($P=0.95$)

Предложенные люминесцентные методики		Фармакопейные ВЭЖХ-методики	
Найдено, г	Метрологические характеристики	Найдено, г	Метрологические характеристики
Таблетки Флугалин по 50 мг, Knoll, Германия			
0.0527	$\bar{X}=0.05114$	0.0486	$\bar{X}=0.05032$
0.0509	$S=1.23 \cdot 10^{-3}$	0.0504	$S=1.01 \cdot 10^{-3}$
0.0493	$\Delta\bar{X}=\pm 1.53 \cdot 10^{-3}$	0.0508	$\Delta\bar{X}=\pm 1.25 \cdot 10^{-3}$
0.0512	$\epsilon = 3.00 \%$	0.0506	$\epsilon = 2.49 \%$
0.0516	$S_r=2.41 \%$	0.0512	$S_r=2.00 \%$
Таблетки Naprosyn по 250 мг, Roche, Швейцария			
0.2459	$\bar{X}=0.2487$	0.2537	$\bar{X}=0.2502$
0.2497	$S=4.43 \cdot 10^{-3}$	0.2465	$S=3.80 \cdot 10^{-3}$
0.2548	$\Delta\bar{X}=\pm 5.52 \cdot 10^{-3}$	0.2546	$\Delta\bar{X}=\pm 4.73 \cdot 10^{-3}$
0.2498	$\epsilon = 2.22 \%$	0.2492	$\epsilon = 1.89 \%$
0.2431	$S_r=1.78 \%$	0.2468	$S_r=1.52 \%$

ложены разнолигандные комплексы Tb(III) : L_1 : триоктилфосфиноксид (ТОФО) = 1:1:2 и Eu(III) : L_2 : ТОФО = 1:1:2, максимальная интенсивность 4f-люминесценции которых наблюдается в присутствии тритона X-100.

РЕЗЮМЕ. Для люмінесцентного визначення двох представників нестероїдних протизапальних препаратів флурбіпрофену (L_1) та напроксену (L_2) в якості аналітичних форм запропоновано різнолігандні комплекси Tb(III) : L_1 : триоктилфосфіноксид (ТОФО) = 1:1:2 та Eu(III) : L_2 : ТОФО = 1:1:2. В обох випадках максимальна інтенсивність 4f-люмінесценції спостерігається в присутності неіонного детергента тритон X-100. Розроблені методики визначення L_1 та L_2 у дозованих лікарських формах з межами визначення, відповідно, 0.015 та 0.033 мкг/мл.

SUMMARY. The ternary complexes Tb(III) : L_1 : TOPO = 1:1:2 and Eu(III) : L_2 : TOPO = 1:1:2 have been proposed for luminescence determination of two agents of nonsteroidal anti-inflammatory drugs flurbiprofen (L_1) and naproxen (L_2) as analytical forms. The maxi-

mum of 4f-luminescence intensity has been observed in presence of the nonionic detergent triton X-100 in both cases. The methods for determination of L_1 and L_2 have been developed in dosage forms with limits of determination 0.015 and 0.033 mg/ml, respectively.

ЛИТЕРАТУРА

1. Машковский М.Д. Лекарственные средства. В 2 т. -М.: Изд-во Новая Волна, 2002. -Т. 1.
2. Gomez-Hens A., Aguilar-Caballeros M. // Trends Anal. Chem. -2002. -**21**, № 2. -P. 131—141.
3. Rieutord A., Prognon P., Brion F., Mahuzier G. // Analyst. -1997. -**122**. -P. 59R—66R.
4. Eliseeva S.V., Bunzli J.-C. // Chem. Soc. Rev. -2010. -**39**. -P. 189—227.
5. Егорова А.В., Скрипинец Ю.В., Александрова Д.И., Антонович В.П. // Методы и объекты химического анализа. -2010. -5, № 4. -С. 180—203.
6. Егорова А.В., Бельтюкова С.В., Теслюк О.И. // Укр. хим. журн. -2000. -**66**, № 10. -С. 115—121.
7. The United States Pharmacopeia 30 – 2007. -P. 2180,2710.
8. Panderi I., Parissi-Poulou M. // Analyst. -1994. -**119**. -P. 697—701.
9. Campiglio A. // Ibid. -1998. -**123**. -P. 1571—1574.
10. Yin-Xiu Jin, Yi-Hong Tang, Su Zeng // J. Pharm. Biomed. Anal. -2006. -**465**. -P. 953—958.
11. Shimek J.L., Rao N.G.S., Wahba Khalil S.K. // J. Pharm. Sci. -1982. -**71**, № 4. -P. 436—439.
12. Guanghua Zhu, Huangxian Ju // Anal. Chim. Acta. -2004. -**506**. -P. 177—181.
13. Chandran S., Jadhav P.R., Kharwade P.B., Saha R.N. // Ind. J. Pharm. Sci. -2006. -**68**, № 1. -P. 20—25.
14. Hadir M. Maher // J. Fluoresc. -2008. -**18**, № 5. -P. 909—917.
15. Fillet M., Fotsing L., Bonnard J., Crommen J. // J. Pharm. Biomed. Anal. -1998. -**18**, № 4—5. -P. 799—805.
16. Santini A.O., de Oliveira J.E., Pezza H.R., Pezza L. // J. Braz. Chem. Soc. -2006. -**17**, № 4. -P. 785—791.
17. Паркер С. Фотолуминесценция растворов. -М.: Мир, 1972.

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

Поступила 06.02.2012

М.Г.Щербина, Я.В.Базилук, С.А.Куличенко

КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ МИЦЕЛЛЯРНЫМИ ФАЗАМИ ИОННЫХ И НЕИОННОГО ПАВ

Установлены закономерности межфазового распределения алифатических карбоновых кислот и органических аналитических реагентов в мицеллярно-экстракционных системах на основе ПАВ разных типов. Изучено влияние гидрофобности, заряда и строения субстратов на степень извлечения в мицеллярные фазы ПАВ. Рассчитана свободная энергия пересольватации карбоновых кислот при их мицеллярной экстракции в модифицированные катионные фазы. Показана целесообразность применения катионных мицеллярных фаз для концентрирования анионных гидрофобных органических микрокомпонентов.

ВВЕДЕНИЕ. Мицеллярная экстракция фазы мицеллярной поверхностно-активных веществ (НПАВ) при температуре помутнения широко применяется в аналитической практике для разделения и концентрирования микрокомпонентов [1, 2]. По сравнению с традиционной экстракцией органическими растворителями мицеллярная экстракция характеризуется повышенными коэффициентами концентрирования, возможностью извлечения заряженных частиц, гидрофобных и гидрофильных субстратов. Фазы на основе НПАВ успешно использовались для концентрирования металлокомплексов [3], красителей [4] и полициклических ароматических углеводородов [5]. Однако необходимость нагревания растворов ограничивает применение метода для концентрирования летучих органических соединений и лабильных биологических субстратов.

Низкотемпературные фазовые переходы в растворах ионных ПАВ (ИПАВ) выступают рациональной альтернативой высокотемпературной экстракции неионными фазами. Формирование фаз в растворах ИПАВ при охлаждении ниже температуры Крафта обусловлено исчезновением мицеллярной составляющей растворимости, а избыток ПАВ формирует кристаллический осадок. Фазообразование можно стимулировать также введением кислот, электролитов и органических модифицирующих добавок [6, 7]. Фазы на основе анионных ПАВ использовались для извлечения пирена [8], 1,4-дихлорбензола [9] и витамина Е [10]. Введение электролитов в индивидуальные растворы ИПАВ способст-

вуют формированию малоприспособных для извлечения микрокомпонентов твердых осадков и предельные значения коэффициентов абсолютного концентрирования не достигаются.

Из всего многообразия органических добавок, испытанных для регулирования условий фазообразования, наиболее эффективными оказались фенол (PhOH) и салициловая кислота (H₂Sal) [11, 12]. Добавки этих модификаторов в растворы разных ПАВ способствуют образованию компактных жидких мицеллярных фаз. Такие фазы технологически удобны и обеспечивают высокие показатели концентрирования. В сопоставимых условиях показано, что извлечение субстратов в жидкие мицеллярные фазы выше, чем в твердые кристаллические [13]. Жидкие фенол-индуцированные мицеллярные фазы НПАВ успешно использовали для концентрирования органических кислот и микроколичеств лекарственных веществ [14].

Эффективность модификации мицеллярных фаз ПАВ салициловой кислотой в значительной степени зависит от кислотности среды. Так, в условиях существования молекулярной формы H₂Sal, при pH < pK_{эф}, в системе формируются жидкие фазы небольшого объема уже при комнатной температуре. С увеличением pH в растворах ионных ПАВ образуются обильные твердые осадки, а в растворах неионных ПАВ степень извлечения субстратов уменьшается. Анионные и неионные салицил-модифицированные фазы применяли для концентрирования белков [15] и нестероидных анальгетиков [16].

В настоящее время для мицеллярно-экстракционного концентрирования микрокомпонентов преимущественно используют фазы на основе неионных и анионных ПАВ. Вместе с этим основные правила межфазового распределения в катионных фазах в литературе практически отсутствуют. Поэтому целью работы было изучить закономерности распределения органических субстратов в модифицированные фазы на основе катионного ПАВ в сравнении с извлечением микрокомпонентов в фазы на основе неионного и анионного ПАВ.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Для получения катионных мицеллярных фаз в работе применяли цетилпиридиний хлорид (ЦПХ). Выбор ЦПХ был обусловлен оптимальными значениями его растворимости, температуры Крафта, критической концентрации мицеллообразования и солюбилизационной емкости. Анионные и неионные мицеллярные фазы на основе додецилсульфата натрия (ДДСН) и препарата Triton X100 (ТХ-100) готовили согласно [12, 16]. Все использованные препараты ПАВ были фирмы Merck, содержание основного вещества >99 %. Растворы салициловой кислоты и фенола квалификации ч.д.а, а также растворы ПАВ готовили растворением точных навесок в дистиллированной воде.

В работе использовали алифатические монокарбоновые кислоты общей формулы $C_nH_{n+1}COOH$ с $n = 3-15$. Жидкие карбоновые кислоты были квалификации ч.д.а, твердые — ч. Последние дополнительно очищали перекристаллизацией из водно-этанольных смесей. Рабочие растворы карбоновых кислот готовили растворением точных навесок в 0.025 моль/л растворе ЦПХ.

Растворы ибупрофена, ацетилсалициловой кислоты и индометацина с содержанием основного вещества $\geq 99.5\%$ (ЗАО Борщаговский фармацевтический завод) готовили растворением точных навесок в 0.025 моль/л растворе ЦПХ. Гидрофобность лекарственных веществ передавали через константу распределения субстратов в системе вода—октанол — IgP .

Распределение катионных субстратов изучали на примере трифенилметановых красителей — малахитового зеленого, метилового фиолетового, кристаллического фиолетового и метилового зеленого. Поведение анионных субстра-

тов моделировали сульфоталеиновыми индикаторами: феноловым красным, ксиленоловым синим, тимоловым синим, бромфеноловым красным, бромкрезоловым пурпурным, бромтимоловым синим и бромфеноловым синим. При изучении межфазового распределения цвиттер-ионных реагентов использовали метиловый красный, метиловый оранжевый, конго красный, тропеолин 0, тропеолин 00 и тропеолин 000. Все органические реагенты были квалификации ч.д.а. Их рабочие растворы готовили растворением точных навесок в дистиллированной воде. Спектры поглощения растворов измеряли на спектрофотометрах СФ-46 и КФК-3. Кислотность растворов контролировали с помощью рН-метра рН-340 со стеклянным электродом ЭСЛ-43-07.

Условия образования модифицированных мицеллярных фаз ЦПХ следующие. Эффективное значение константы диссоциации салициловой кислоты в мицеллярном растворе ЦПХ ≈ 2.0 . При $pH > 2$ салициловая кислота присутствует в диссоциированной форме и образует с ЦПХ малорастворимый ионный ассоциат. При $pH < 2$ салициловая кислота существует в молекулярной форме и обеспечивает формирование в системе компактной жидкой фазы.

Добавки фенола в растворы ЦПХ снижают температуру фазообразования, однако образование жидких мицеллярных фаз не наблюдается. Формирование компактных фенол-индуцированных катионных фаз происходит при дополнительном введении в систему ЦПХ—PhOH нитрата натрия в интервале $pH\ 2-5$. Аналогичные процессы фазообразования происходят также в трехкомпонентных системах на основе анионного ДДСН, где в качестве электролита использовали NaCl [12].

Мицеллярно-экстракционное концентрирование проводили следующим образом. Водные растворы ПАВ, содержащие все необходимые компоненты, помещали в калиброванные мерные цилиндры объемом 10 мл, закрепляли в штативе и переносили в водяную баню. Растворы ИПАВ постепенно нагревали до гомогенизации системы, а НПАВ — до температуры помутнения. После этого растворы охлаждали в водяной (ледяной) бане до полного фазового разделения. По достижении в системе равновесия измеряли объем сформированных фаз и разделяли их декантацией.

Межфазовое распределение органических красителей контролировали спектрофотометрическим методом, измеряя светопоглощение растворов до и после расслоения фаз, а также мицеллярной фазы после ее разбавления. Распределение карбоновых кислот и лекарственных веществ контролировали рН-метрическим титрованием их растворов до и после расслоения фаз, а также титрованием мицеллярной фазы после ее разбавления.

На основе полученных данных рассчитывали степень извлечения (R) и коэффициент распределения (D) субстратов в системе вода—фаза ПАВ. Расчет значений D проводили с учетом объемов мицеллярных фаз и использовали для расчета констант экстракции и свободной энергии пересольватации карбоновых кислот [17]. Мицеллярную экстракцию карбоновых кислот осуществляли в условиях их существования в молекулярной форме.

На примере монокарбоновых кислот жирного ряда изучили влияние общей гидрофобности субстрата на его извлечение мицеллярными фазами на основе ЦПХ. Установлено, что с ростом длины углеводородного радикала кислоты эффективность перехода в катионную фазу увеличивается. Так, степень извлечения масляной, валериановой и капроновой кислот в модифицированную салициловой кислотой мицеллярную фазу составила 17, 21 и 26 % соответственно.

Из-за близости значений $pK_{\text{эф}}$ салициловой и алифатических карбоновых кислот для изучения распределения кислотных субстратов более удобной является фенол-индуцированная фаза ЦПХ. Показано, что с ростом длины углеводородного радикала карбоновой кислоты степень извлечения в модифицированную фенолом мицеллярную фазу также увеличивается (рис. 1). При этом характер зависимости $R = f(n)$ позволяет условно разделить исследованные карбоновые кислоты на несколько групп. Так, гидрофильные кислоты с $n < 3$ извлекаются катионной фазой слабо ($R < 20\%$). Степень извлечения малоуглеводородных кислот с $n = 3—5$ с ростом длины углеводородного радикала монотонно увеличивается. Извлечение умеренно гидрофобных карбоновых кислот с $n = 5—7$ с повышением их гидрофобности возрастает более резко и тангенс угла зависимости $R = f(n)$ скачкообразно увеличивается. Для гидрофобных субстратов с $n > 7$ зави-

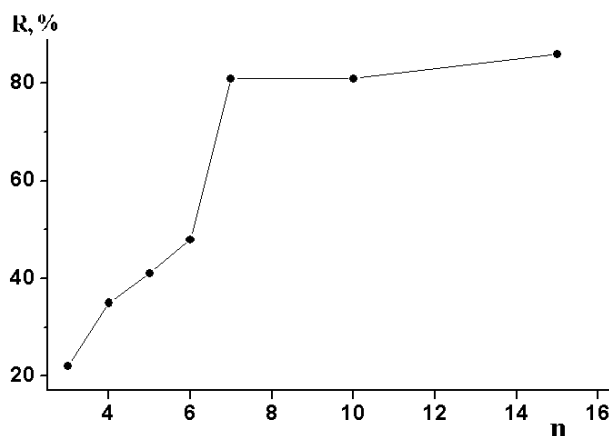


Рис. 1. Зависимость степени извлечения алифатических карбоновых кислот в катионную фазу ЦПХ от числа атомов углерода в их углеводородном радикале. $C_{\text{ЦПХ}} = C_{\text{PhOH}} = C_{\text{HAc}} = 0.01$ моль/л; $C_{\text{NaNO}_3} = 0.1$ моль/л.

симость $R = f(n)$ выходит на плато, однако полнота извлечения длинноцепочечных кислот в фазу ЦПХ не достигается. Возможность аналогичного разделения алифатических карбоновых кислот по группам гидрофобности при их извлечении в неионные и анионные мицеллярные фазы отмечалась ранее в работе [14]. Примечательно, что длинноцепочечные карбоновые кислоты также количественно не извлекаются в анионные фазы. Неполное извлечение гидрофобных карбоновых кислот в ионные фазы объясняется большей гидрофильностью их мицеллярных систем по сравнению с неионными, для которых наблюдается количественное концентрирование таких субстратов.

На основе полученных данных в рамках аддитивной модели экстракции [17] оценили величины свободной энергии пересольватации метиленового фрагмента (ΔG_{CH_2}) и карбоксильной группы (ΔG_{COOH}) малоуглеводородных карбоновых кислот при их мицеллярной экстракции в фазу ЦПХ. Показано, что катионная фаза, равно как и другие типы мицеллярных фаз, по отношению к кислотам с $n = 3—5$ является преимущественно гидрофобной. Об этом свидетельствует близость отрицательных значений ΔG_{CH_2} для соответствующих мицеллярных систем (табл. 1). С другой стороны, сольватация гидрофильной карбоксильной группы в катионной фазе проходит хуже, чем в неионных фазах. Наличие полиоксигетиленового фрагмента в молекуле НПАВ

Т а б л и ц а 1

Свободная энергия пересольватации молекулярных фрагментов карбоновых кислот с $n = 3—5$ при мицеллярной экстракции в модифицированные фазы

Система	ΔG_{CH_2}	ΔG_{COOH}	Литера- тура
	кДж/моль		
ЦПХ—H ₂ Sal	–0.5	1,1	—
ЦПХ—PhOH—NaNO ₃	–0.3	–1.2	—
ДДСН—H ₂ Sal—NaCl	–0.1	0.95	[18]
Triton X-100	–0.3	–2.6	[14]
Triton X-100—PhOH	–0.2	–3.4	[14]

обеспечивают лучшую сольватацию карбоксила и наименьшее значение ΔG_{COOH} при сольватации мицеллами неионных ПАВ.

Отсутствие полноты извлечения длинноцепочечных алифатических субстратов в ионные фазы может быть связано также с меньшим, по сравнению с неионными ПАВ, размером их структурных элементов — мицелл. Справедливость суждения подтверждается возможностью количественного извлечения в катионную фазу гидрофобных органических субстратов, в молекулах которых вытянутые радикалы отсутствуют. Так, ибупрофен с $\lg P = 3.7$ извлекается в фазу ЦПХ практически полностью. С другой стороны, имеющий разветвленную структуру и более гидрофобный индометацин ($\lg P = 4.3$), в связи с соответствующим ограничением, извлекается в фазу КПАВ всего на 75 %. Степень извлечения гидрофильной ацетилсалициловой кислоты ($\lg P = 1.19$) составляет только 13 %.

Влияние гидрофобности и заряда частиц субстрата на параметры межфазового распределения в мицеллярно-экстракционных системах ПАВ изучили на примере сульфоталеиновых индикаторов, основных реагентов трифенилметанового ряда и азокрасителей.

Гидрофобность сульфоталеиновых индикаторов изменяется в широком диапазоне, однако схожесть строения позволяет передавать их гидрофобность через молекулярную массу. Межфазовое распределение индикаторов изучали при pH 1, в условиях существования сульфоталеи-

нов в форме моноаниона. В работе сопоставили эффективность мицеллярно-экстракционного концентрирования индикаторов в фазы различного типа. С этой целью измерили степень извлечения субстратов в неионную салицил-модифицированную фазу и расширили представленные в литературе данные по распределению в анионные фазы (табл. 2).

С ростом гидрофобности сульфоталеиновых индикаторов степень их извлечения в модифицированные салициловой кислотой мицеллярные фазы ПАВ увеличивается. Характер полученных зависимостей $R = f(M_r)$ позволяет условно разделить исследованные сульфоталеины в зависимости от их гидрофобности на три группы. Так, степень извлечения преимущественно гидрофильных реагентов с M_r в интервале 354—470 в неионную мицеллярную фазу не превышает 50 %. Примечательно, что параметры извлечения таких субстратов в фазы КПАВ и АПАВ практически одинаковы и изменение молекулярной массы, как и изменение заряда мицеллярной фазы, на их распределение влияет слабо. Для умеренно гидрофобных реагентов с M_r 470—540 прослеживается влияние гидрофобности и с ростом молекулярной массы субстрата степень извлечения увеличивается с последующим выходом на плато. Практически полное извлечение гидрофобных сульфоталеинов в катионную фазу достигается за счет сочетания гидро-

Т а б л и ц а 2

Степень извлечения сульфоталеиновых индикаторов в модифицированные мицеллярные фазы *

Индикатор	M_r	R, %		
		НПАВ	КПАВ [19]	АПАВ
Феноловый красный	354	20	63	62
Ксиленоловый синий	410	45	65	63
Тимоловый синий	467	49	65	63
Бромфеноловый красный	512	65	77	66**
Бромкрезоловый пурпурный	540	80	98	84**
Бромтимоловый синий	624	86	98	88**
Бромфеноловый синий	670	85	98	87**

* Здесь и в табл. 3 НПАВ: $C_{\text{TX-100}} = C_{\text{H}_2\text{Sal}} = 0.015$ моль/л; КПАВ: $C_{\text{ЦПХ}} = C_{\text{H}_2\text{Sal}} = 0.01$ моль/л; АПАВ: $C_{\text{ДДСН}} = 0.1$, $C_{\text{H}_2\text{Sal}} = 0.04$, $C_{\text{NaCl}} = 1.0$, $C_{\text{HInd}} = 4 \cdot 10^{-5}$ моль/л; pH 1, $V_0 = 10$ мл; ** данные [12].

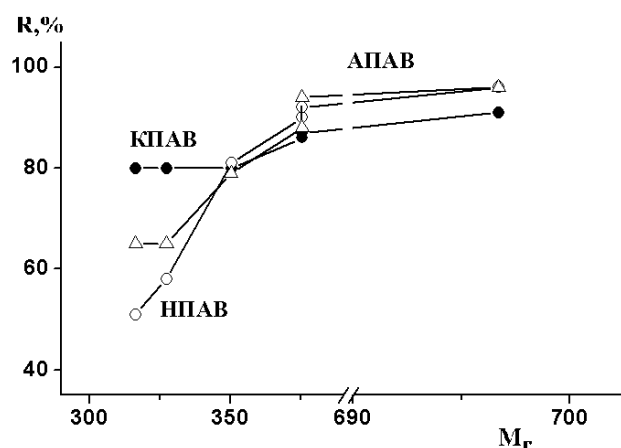


Рис. 2. Зависимость степени извлечения азокрасителей от их молекулярной массы в модифицированные мицеллярные фазы. НПАВ: $C_{\text{ТХ-100}} = C_{\text{H}_2\text{Sal}} = 0.015$ моль/л; КПАВ: $C_{\text{ЦПХ}} = C_{\text{H}_2\text{Sal}} = 0.01$ моль/л; АПАВ: $C_{\text{ДДСН}} = 0.1$, $C_{\text{H}_2\text{Sal}} = 0.04$, $C_{\text{NaCl}} = 1.0$, $C_{\text{HInd}} = 4 \cdot 10^{-5}$ моль/л; pH 1, $V_0 = 10$ мл.

фобных и электростатических взаимодействий между реагентом и принимающей фазой. Неполное извлечение гидрофобных субстратов в неионные фазы ПАВ объясняется их существованием в форме моноаниона. Парадоксально высокие степени извлечения анионных реагентов в анионные фазы достигаются за счет высокой гидрофобности сульфоталетонов, нивелирующей отталкивание одинаково заряженных частиц субстрата и фазы.

В условиях эксперимента исследованные азокрасители присутствовали в форме цвиттер-иона. С ростом молекулярной массы реагентов степень их извлечения в мицеллярные фазы разных типов ПАВ возрастает и при некотором значении гидрофобности выходит на плато (рис. 2).

Весьма примечательной представляется инверсия эффективности извлечения цвиттер-ионов при переходе от преимущественно гидрофильных к гидрофобным субстратам. Так, гидрофильные реагенты с $M_r \leq 350$ лучше всего извлекаются в катионную фазу, что объясняется эффективным связыванием «якорной» сульфогруппы красителя с принимающей фазой. Более низкие параметры извлечения таких субстратов наблюдаются для анионной фазы. В неи-

онную мицеллярную фазу гидрофильные цвиттер-ионы извлекаются в наименьшей степени и, наоборот, для гидрофобных азокрасителей с $M_r > 350$ высокие степени извлечения достигаются в системах АПАВ и НПАВ.

В условиях мицеллярной экстракции трифенилметановые красители присутствуют в катионной форме. Логично, что за счет электростатических взаимодействий между субстратом и принимающей фазой практически полное извлечение всех трифенилметанов наблюдается в анионную фазу. Проследить влияние гидрофобности на межфазовое распределение реагентов удалось в системах НПАВ и КПАВ: установлено, что с ростом гидрофобности степень извлечения красителей увеличивается. Заниженные значения R для метилового зеленого обусловлены существованием реагента в форме дикатиона (табл. 3).

На основании проведенного исследования были сформулированы рекомендации по выбору типа фазы в зависимости от природы извлекаемой частицы. Так, неионные мицеллярные фазы целесообразно использовать для концентрирования высокогидрофобных незаряженных форм субстратов. При извлечении заряженных форм реагентов в неионные фазы высокие степени извлечения не достигаются. Максимальные параметры извлечения положительно заряженных субстратов реализуются в системах анионного ПАВ. Для извлечения цвиттер-ионов анионные фазы менее удобны. Вследствие электростатического отталкивания между субстратом и принимающей мицеллярной фазой использовать системы на основе анионных ПАВ для концентрирования отрицательно заряженных субстратов нецелесообразно. По этой причине катионные мицеллярные фазы не эффективны при извлечении

Т а б л и ц а 3

Степень извлечения трифенилметановых красителей в модифицированные мицеллярные фазы

Краситель	M_r	R, %		
		НПАВ	КПАВ [19]	АПАВ
Малахитовый зеленый	329	55	20	97
Метилловый фиолетовый	346	72	28	98
Кристаллический фиолетовый	372	80	35	99
Метилловый зеленый	387	70	6	99

органических положительно заряженных реагентов. Высокие степени извлечения при концентрировании гидрофобных цвиттер-ионов в катионные фазы также не достигаются. Мицеллярные фазы ЦПХ наиболее пригодны для концентрирования гидрофобных органических анионов и гидрофильных цвиттер-ионов.

ВЫВОДЫ. Проведено сопоставление закономерностей межфазового распределения алифатических карбоновых кислот и органических аналитических реагентов в салицил- и фенол-модифицированные мицеллярные фазы ПАВ. Показана специфика извлечения гидрофильных и гидрофобных субстратов в фазы на основе ПАВ различных типов. Расчетом свободной энергии пересольватации карбоновых кислот показана преимущественно гидрофобная природа катионных мицеллярных фаз, однако сольватация гидрофильной карбоксильной группы в такой системе проходит хуже, чем в неионных и анионных фазах ПАВ. Сформулированы рекомендации по выбору типа мицеллярной фазы в зависимости от природы извлекаемого субстрата.

РЕЗЮМЕ. Встановлено закономірності міжфазового розподілу алифатичних карбонових кислот та органічних аналітичних реагентів у мицелярно-екстракційних системах на основі ПАВ різних типів. Вивчено вплив гідрофобності, заряду та будови субстратів на ступінь вилучення в мицелярні фази ПАВ. Розраховано вільну енергію пересольватації карбонових кислот при їх мицелярній екстракції в модифіковані катіонні фази. Показано доцільність використання катіонних мицелярних фаз для концентрування аніонних гідрофобних органічних мікрокомпонентів.

SUMMARY. The principles of interphase distribution of aliphatic carboxylic acids and organic analytical reagents in micellar extraction systems based on surfactants of different types were established. The influence of hydrophobicity, structure and protolytic properties of substrates on the extraction into the micellar phase was studied. The solvation free energy of carboxylic acids at

micellar extraction into modified cationic phases was calculated. The appropriateness of application of cationic micellar phases for preconcentrating of hydrophobic organic anionic microcomponents was shown.

ЛИТЕРАТУРА

1. Штыков С.Н. // Журн. аналит. химии. -2002. -57, № 10. -С. 1018—1028.
2. Stalikas D.C. // Trends in Analyt. Chemistry. -2002. -21, № 5. -P. 343—355.
3. Ghaedi M., Niknam K., Niknam E., Soylak M. // J. Chinese Chem. Soc. -2009. -56. -P. 981—986.
4. Pourreza N., Elhami S. // J. Iran. Chem. Soc. -2009. -6, № 4. -P. 784—788.
5. Pongpiachan S. // Southeast asian j. trop. med. public health. -2009. -40, № 2. -P. 392—400.
6. Nascentes C.C., Arruda M.A.Z. // Talanta. -2003. -61, № 6. -P. 759—768.
7. Varade D., Bahadur P. // J. Surfactants and Detergents. -2004. -7, № 3. -P. 257—261.
8. Goryacheva I.Yu., Loginov A.S., Lavrova T.N., Popov M.A. // J. Analyt. Chemistry. -2007. -62, № 5. -P. 459—464.
9. Paleologos E.K., Giannakopoulos S.S., Zygoura P.D., Kontominas M.G. // J. Agric. Food Chem. -2006. -54, № 15. -P. 5236—5240.
10. Casero I., Sicilia D., Rubio S., Perez-Bendito D. // Analyt. Chemistry. -1999. -71, № 20. -P. 4519—4526.
11. Куличенко С.А., Федорчук О.И., Дорошук В.А. // Доп. НАН України. -2008. -8. -С. 131—138.
12. Kulichenko S.A., Starova V.S. // Chemical Papers. -2010. -64, № 1. -P. 98—105.
13. Куличенко С.А., Старова В.С., Щербина М.Г., Дорошук В.А. // Укр. хим. журн. -2009. -75, № 5—6. -С. 39—44.
14. Куличенко С.А., Гонта Н.А., Дорошук В.О. // Доп. НАН України. -2009. -7. -С. 132—133.
15. Старова В.С., Куличенко С.А. // Журн. аналит. химии. -2010. -65, № 12. -С. 1244—1249.
16. Куличенко С.А., Федорчук О.И., Кочетов Г.М. // Методы и объекты хим. анализа. -2010. -5, № 4. -С. 202—212.
17. Чарыков А.К., Осипов Н.Н. Карбоновые кислоты и карбоксилатные комплексы в химическом анализе. -Л.: Химия, 1991.
18. Старова В.С. Дис. ... канд. хим. наук. -Киев, 2011.
19. Куличенко С.А., Щербина М.Г. // Методы и объекты хим. анализа. -2011. -6, № 2. -С. 98—102.