

Присвячується пам'яті
професора А.В. Домбровського

УД 547.544+547.538+547.556.7

В.М.Найдан, Г.Д. Найдан,
В.В.Смалиус, О.Ю. Фесак

ВЗАЄМОДІЯ НЕНАСИЧЕНИХ СПОЛУК З СОЛЯМИ АРИЛДІАЗОНІЇ В ПРИСУТНОСТІ НЕЙТРАЛЬНИХ НУКЛЕОФІЛІВ

Черкаський національний університет
ім. Б.Хмельницького
Україна, 18000, м. Черкаси, бульвар Шевченка, 81

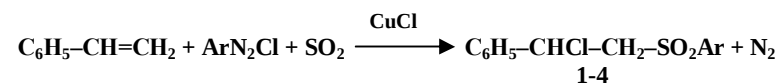
Зроблений літературний огляд реакцій ненасичених сполук з ароматичними солями діазонію в присутності нейтральних нуклеофілів – оксиду сульфору (IV), оксиду карбону (II), трифенілфосфіну і триетилфосфіту.

Сделан литературный обзор реакций непредельных соединений с ароматическими солями диазония в присутствии нейтральных нуклеофилов – оксида серы (IV), оксида карбона (II), трифенилфосфина и триэтилфосфита.

The view of literature about reactions unsaturated compounds with aromatic salt diazonium in presence p-nucleophylic – oxide sulfur (IV), oxide carbon (II), triphenylphosphine and triethylphosphite.

Ключові слова: ненасичені сполуки, солі арилдіазонію, хлорарилсульфонування, бромарилсульфонування, роданоарилсульфонування, О,О-діетилдитіофосфатоарилсульфонування, ксантатоарилсульфонування, гідроксіарилсульфонування, гідрогенарилсульфонування, аніонарилсульфонування, арилкарбонілювання, хлорарилфосфорилювання, нейтральні нуклеофіли, оксид сульфору (IV), оксид карбону (II), трифенілфосфін, триетилфосфіт.

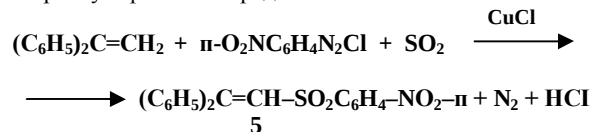
Ненасичені сполуки в насиченому нейтральним нуклеофілом оксидом сірки (IV) оцтово-ацетоновому розчині, як вперше було встановлено Найданом В.М. з співробітниками [1-4], легко вступають в реакцію з хлоридами арилдіазонію і утворюють продукти приєднання арилсульфонільних радикалів і атомів хлору до подвійного вуглець-вуглецевого зв'язку. Так, стирол [1,3] в цих умовах утворює 1-хлор-1-феніл-2-арилсульфонілетани **1-4** з виходами 63-70%:



Ar = C₆H₅ (**1**; 69%), p-CH₃C₆H₄ (**2**; 70%), p-ClC₆H₄ (**3**; 68%),
p-O₂NC₆H₄ (**4**; 63%)

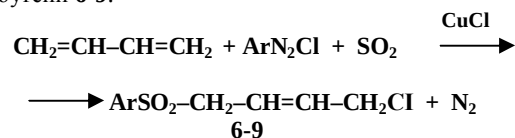
Таке приєднання до ненасичених сполук запропоновано [3] називати реакціями хлорарилсульфонування.

Несиметричний дифенілетилен [5, 6] в аналогічних умовах з хлоридом п-нітрофенілдіазонію утворює з виходом 65% 1,1- дифеніл-2-(п-нітрофенілсульфоніл)етен **5** – продукт заміщення атома водню вінільної групи на арилсульфонільний радикал:



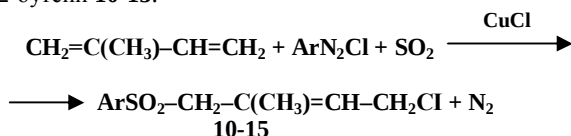
Таку взаємодію було названо арилсульфонуванням ненасичених сполук [5, 6].

В реакцію хлорарилсульфонування вступають також спряжені дієни. Бутадієн [4] в процесі хлорарилсульфонування утворює 1-арилсульфоніл-4-хлор-2-бутени **6-9**:



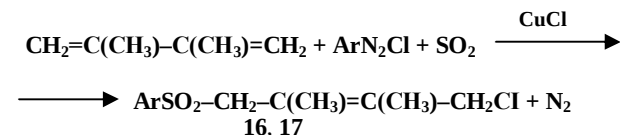
Ar = п- ClC₆H₄ (**6**; 69%), о-O₂NC₆H₄ (**7**; 54%); м-O₂NC₆H₄ (**8**; 67%), п-O₂NC₆H₄ (**9**; 73%)

Ізопрен [4] в аналогічних умовах утворює 1-арилсульфоніл-2-метил-4-хлор-2-бутени **10-15**:



Ar = C₆H₅ (**10**; 68%), п- CH₃C₆H₄ (**11**; 54%), п-ClC₆H₄ (**12**; 52%), о-O₂NC₆H₄ (**13**; 41%), м-O₂NC₆H₄ (**14**; 59%), п-O₂NC₆H₄ (**15**; 76%)

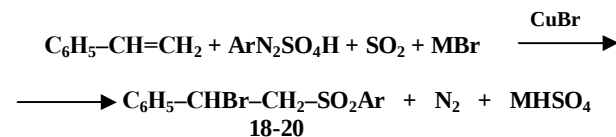
2,3-Диметил-1,3-бутадієн [4] в тих же умовах утворює 1-арилсульфоніл-2,3-диметил-4-хлор-2-бутени **16, 17**:



Ar = C₆H₅ (**16**; 68%), п-O₂NC₆H₄ (**17**; 75%)

Стирол, бутадієн, ізопрен, 2,3-диметил-1,3-бутадієн в насиченому оксидом сірки (IV) оцтово-ацетоновому розчині активно реагують також із сульфатами арилдіазонію, якщо в реакційній суміші присутні бромідний, роданідний, О,О-діетилдитіофосфатний або ксантатний аніони. Так, стирол

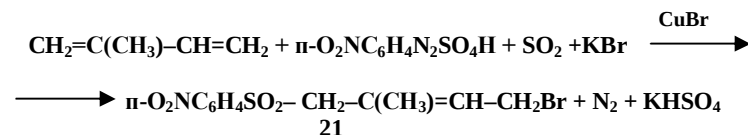
[3] в присутності оксиду сірки (IV) і аніонів броду з сульфатами арилдіазонію утворює 1-бром-1-феніл-2-арилсульфонілетани **18-20**:



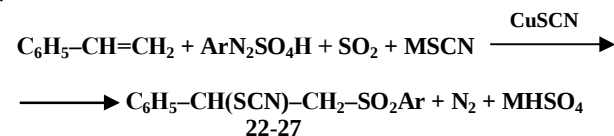
Ar = C₆H₅ (**18**; 69%), п-ClC₆H₄ (**19**; 56%), п-O₂NC₆H₄ (**20**; 59%); M = K, Na

Приєднання до ненасичених сполук арилсульфонільних радикалів і атомів броду запропоновано [3] називати реакцією бромарилсульфонування.

Ізопрен [4] з сульфатом п-нітрофенілдіазонію в умовах бромарилсульфонування утворює 1-(п-нітрофенілсульфоніл)-2-метил-4-бром-2-бутен **21** з виходом 81%:



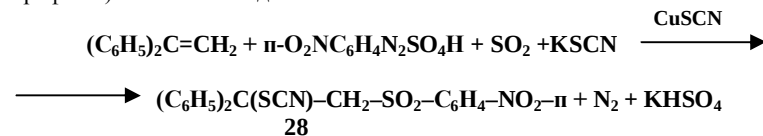
Стирол [2] з сульфатами арилдіазонію в присутності оксиду сірки (IV) і роданідних аніонів утворює 1-родано-1-феніл-2-арилсульфонілетани **22-27**:



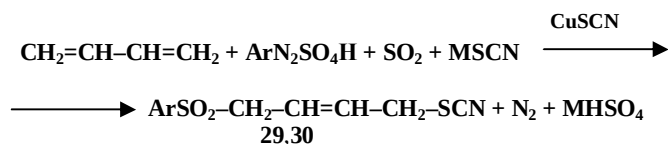
Ar = C₆H₅ (**22**; 53%), п- CH₃C₆H₄ (**23**; 66%), п-CH₃OC₆H₄ (**24**; 69%), о-O₂NC₆H₄ (**25**; 40%), м-O₂NC₆H₄ (**26**; 58%), п-O₂NC₆H₄ (**27**; 58%)
M = NH₄, K, Na

Приєднання до ненасичених сполук арилсульфонільних радикалів і роданогруп запропоновано [2, 3] називати реакцією роданоарилсульфонування.

Несиметричний дифенілетилен [5, 6] з сульфатом п-нітрофенілдіазонію при роданоарилсульфонуванні утворює 1-родано-1,1-дифеніл-2-(п-нітрофеніл)етан **28** з виходом 47%:



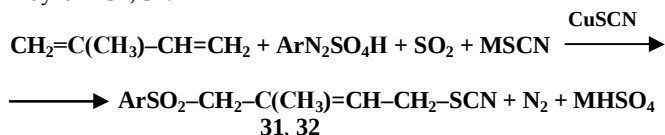
Бутадієн [4] з сульфатами арилдіазонію в аналогічних умовах утворює 1-арилсульфоніл-4-родано-2-бутени **29,30**:



Ar = p- ClC₆H₄ (**29**; 61%), p-O₂NC₆H₄ (**30**; 77%)

M= NH₄, K, Na

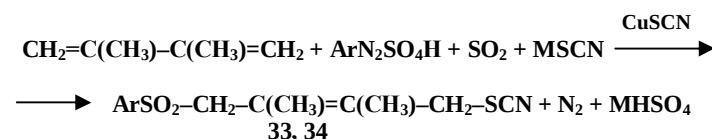
Ізопрен [4] в цих же умовах утворює 1-арилсульфоніл-2-метил-4-родано-2-бутени **31, 32**:



Ar = C₆H₅ (**31**; 60%), p-O₂NC₆H₄ (**32**; 58%)

M= NH₄, K, Na

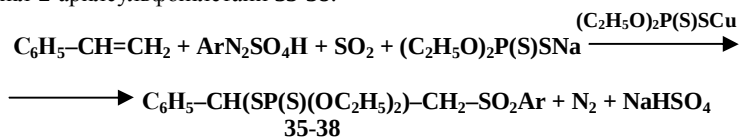
2,3-Диметил-1,3-бутадиєн [4] при роданоарилсульфонуванні утворює 1-арилсульфоніл-2,3-диметил-4-родано-2-бутени **33, 34**:



Ar = C₆H₅ (**33**; 72%), p-O₂NC₆H₄ (**34**; 80%)

M= NH₄, K, Na

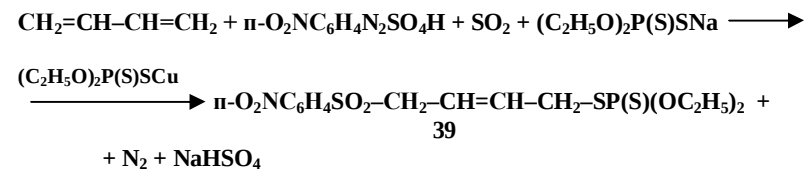
Стирол [3] з сульфатами арилдіазонію в присутності оксиду сірки (IV) і О,О-діетилдітіофосфатних аніонів утворює 1-(О,О-діетилдітіофосфато)-1-феніл-2-арилсульфонілетани **35-38**:



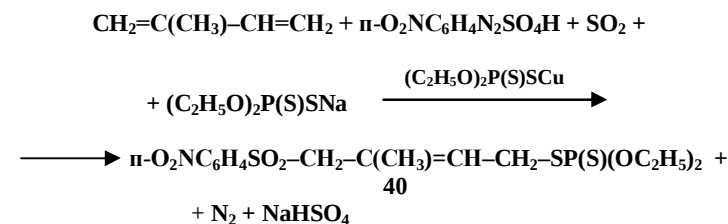
Ar = p- ClC₆H₄ (**35**; 58%), o-O₂NC₆H₄ (**36**; 28%), m-O₂NC₆H₄ (**37**; 40%), p-O₂NC₆H₄ (**38**; 44%)

Приєднання до ненасичених сполук арилсульфонільних радикалів і О,О-діетилдітіофосфатних груп запропоновано [3] називати реакцією О,О-діетилдітіофосфатоарилсульфонування.

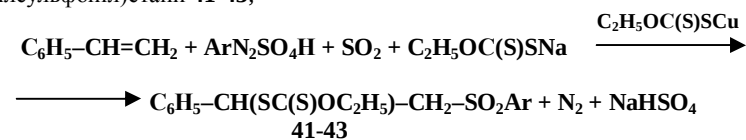
Бутадиєн [4] при О,О-діетилдітіофосфатоарилсульфонуванні з сульфатом p-нітрофенілдіазонію утворює 1-(p-нітрофенілсульфоніл)-4-(О,О-діетилдітіофосфато)-2-бутен **39** з виходом 40%:



Ізопрен [4] в аналогічних умовах утворює 1-(p-нітрофенілсульфоніл)-2-метил-4-(О,О-діетилдітіофосфато)-2-бутен **40** з виходом 42%:



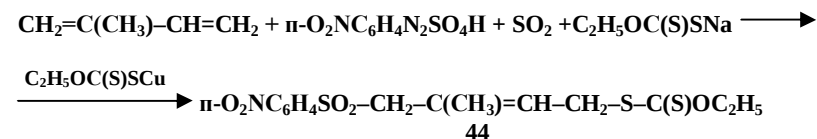
Стирол [3] з сульфатами арилдіазонію в присутності оксиду сірки (IV) і ксантатних аніонів утворює 1-(О-етилдітіокарбонато)-1-феніл-2-(арилсульфоніл)етани **41-43**:



Ar = C₆H₅ (**41**; 81%), p-ClC₆H₄ (**42**; 62%), p-O₂NC₆H₄ (**43**; 45%)

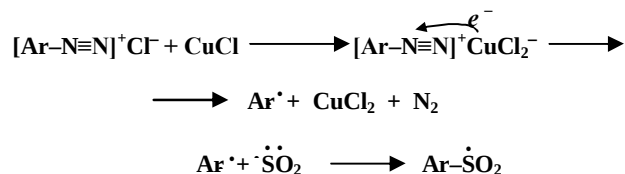
Приєднання до ненасичених сполук арилсульфонільних радикалів і ксантатних аніонів запропоновано [3] називати реакцією ксантатоарилсульфонування.

Ізопрен [4] з сульфатом p-нітрофенілдіазонію при ксантатоарилсульфонуванні утворює 2-метил-1-(p-нітрофенілсульфоніл)-4-(О-етилдітіокарбонато)-2-бутен **44** з виходом 53%:

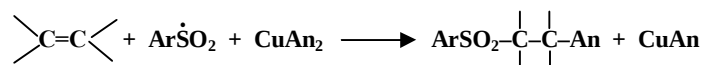


Отже, стирол, бутадиєн, ізопрен, 2,3-диметилбутадиєн-1,3 в присутності такого нейтрального нуклеофілу як оксид сірки (IV) взаємодіють з солями арилдіазонію і приєднують до подвійного вуглець-вуглецевого зв'язку арилсульфонільні радикали і хлоридні, бромідні, роданідні, О,О-діетилдітіофосфатні, ксантатні аніони, якщо вони знаходяться в реакційній суміші. Таке приєднання назвали [3, 4] аніон-арилсульфонуванням ненасичених сполук.

Утворення арилсульфонільних радикалів при взаємодії ненасичених сполук з солями арилдіазонію в присутності оксиду сірки (IV) проходить, напевне, в результаті взаємодії ароматичних радикалів, які генеруються із солей арилдіазонію під дією хлориду міді (I) [2, 7], з оксидом сірки (IV), атом сірки якого має вільну незайняту електронну пару [9]:



Арилсульфонільні радикали в присутності аніїдних сполук міді взаємодіють в дальнішому з ненасиченою сполукою і утворюють продукти аніонарилсульфонування:

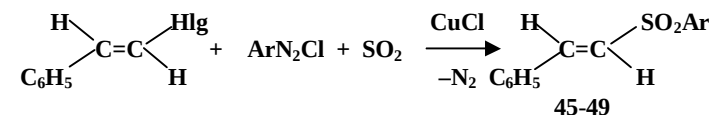


An = Cl, Br, SCN, SP(S)(OC₂H₅)₂, SC(S)OC₂H₅

Введення в реакційну суміш таких інгібіторів радикальних реакцій, як сірка, гідрокінон знижують вихід продуктів аніонарилсульфонування в незначній мірі [3,4]. Це дає можливість припустити, що арилсульфонільні радикали утворюють з іонами міді "радикальний комплекс" [10], який в дальнішому реагує з ненасиченою сполукою аналогічно взаємодії арилсульфогалогенідів з ненасиченими сполуками [11-14].

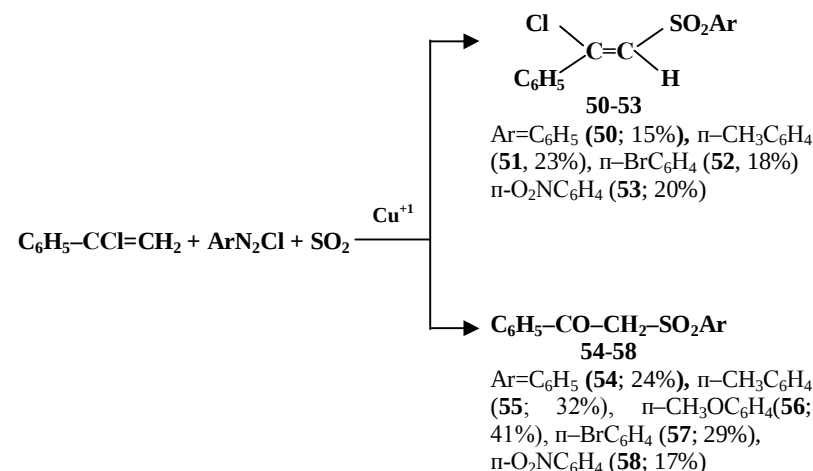
В реакціях з ненасиченими сполуками арилсульфонільні радикали виявились менш активними в порівнянні з ароматичними радикалами, що зумовлено зменшенням під впливом сульфонільних атомів кисню електронної густини на атомі сірки, який несе неспарений електрон. Тому ненасичені сполуки, в яких електронна густина подвійного зв'язку зменшена під впливом замісника (хлористий вініл, хлористий вініліден, вінілфеніловий етер, акрилонітрил, акриламід, метилметакрилат), в реакції аніонарилсульфонування не вступають, хоч в реакції аніонарилювання дані ненасичені сполуки вступають досить активно [7, 8].

В роботі [15] вивчена взаємодія α - і β -галогенстиролів з хлоридами арилдіазонію в присутності оксиду сірки (IV) і встановлено, що β -хлор- і β -бромстироли в умовах хлорарилсульфонування ненасичених сполук утворюють з невисокими виходами транс-стириларилсульфони **45-49** – продукти заміщення атома галогену на арилсульфонільну групу:



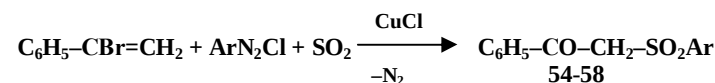
Hlg=Cl, Br; Ar=C₆H₅ (**45**; 10%), п-CH₃C₆H₄ (**46**, 12%), п-CH₃OC₆H₄ (**47**, 6%), п-BrC₆H₄ (**48**, 10%), п-O₂NC₆H₄ (**49**; 74%)

α -Хлорстирол [15] в ацетоновому розчині взаємодіє з хлоридами арилдіазонію в присутності SO₂ в двох напрямках: з утворенням α -хлорстириларилсульфонів **50-53** і α -арилсульфонілацетофенонів **54-58**:



На співвідношення продуктів **50-53** і **54-58** впливає природа розчинника [15]: в середовищі вода-ацетон, 1:2, утворюються, в основному, сульфи **50-53**, а в середовищі вода-ацетон-оцтова кислота, 1:1:1, одержані, переважно, сульфи **54-58**. Введення в пара-положення солі арилдіазонію електронодоного замісника, також сприяє утворенню сульфона **56**.

Взаємодія α -бромстиролу [15] з хлоридами арилдіазонію в присутності SO₂ приводить до утворення сульфонів **54-58** незалежно від природи розчинника, в якому проводиться реакція:

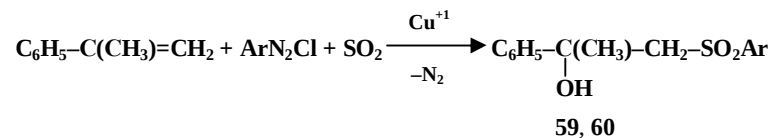


Ar=C₆H₅ (**54**; 24%), п-CH₃C₆H₄ (**55**; 32%), п-CH₃OC₆H₄ (**56**; 41%), п-BrC₆H₄ (**57**; 29%), п-O₂NC₆H₄ (**58**; 17%)

Вважають [15], що утворення сульфонів **50-53** і сульфонів **54-58** відбувається за катіон-радикальним механізмом.

2-Фенілпропен [16] в умовах хлорарилсульфонування ненасичених сполук реагує з хлоридами арилдіазонію з утворенням 1-арилсульфоніл-2-

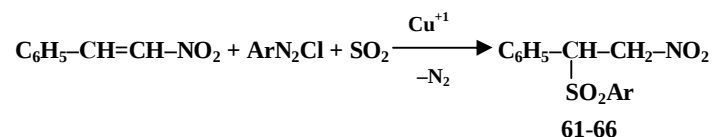
метил-2-феніл-2-пропанолів **59-60** – продуктів приєднання арилсульфонільної групи і гідроксильної групи до подвійного зв'язку:



Ar=C₆H₅ (**59**; 41%), p-CH₃C₆H₄ (**60**; 80%)

Таке приєднання до ненасичених сполук слід називати реакціями гідроксирисульфування.

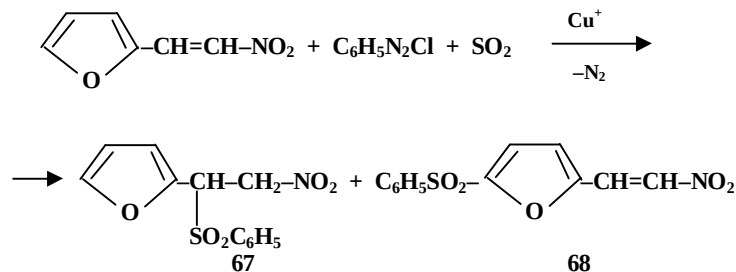
β-Нітростирол [17] в водно-оцтово-ацетоновому розчині насиченому SO₂ реагує з хлоридами арилдіазонію з утворенням 2-нітро-1-феніл-1-арилсульфонілетанів **61-66** – продуктів приєднання арилсульфонільних груп і атомів водню до подвійного зв'язку:



Ar=C₆H₅ (**61**; 35%), o-CH₃C₆H₄ (**62**; 31%), p-CH₃C₆H₄ (**63**; 43%), p-CH₃OC₆H₄ (**64**; 30%), p-BrC₆H₄ (**65**; 24%), p-O₂NC₆H₄ (**66**; 45%)

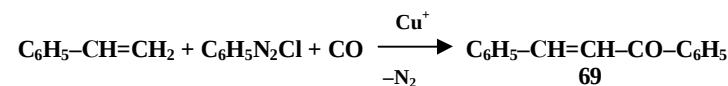
Таке приєднання до ненасичених сполук – це є реакції гідрогенарисульфування

2-(2-Нітровініл)фуран [17] з хлоридом фенілдіазонію в умовах хлорарисульфування ненасичених сполук утворює одночасно і продукт гідрогенарисульфування **67**, і продукт заміщення гідрогену в положенні 5 фуранового ядра арилсульфонільною групою **68**, з виходами відповідно 18 і 12%:



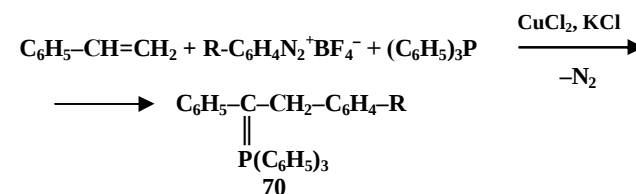
Вважають[17], що взаємодія солей арилдіазонію в присутності SO₂ з сполуками, які містять біля подвійного зв'язку сильні електроноакцепторні замісники, проходить за механізмом аніон-радикального приєднання.

В роботі [18] вказується, що стирол взаємодіє з хлоридом фенілдіазонію в присутності нейтрального нуклеофілу оксиду карбону (II) і утворює бензальацетофенон **69** з виходом 30%:



Таку взаємодію назвали реакцією арилкарбонілювання [18].

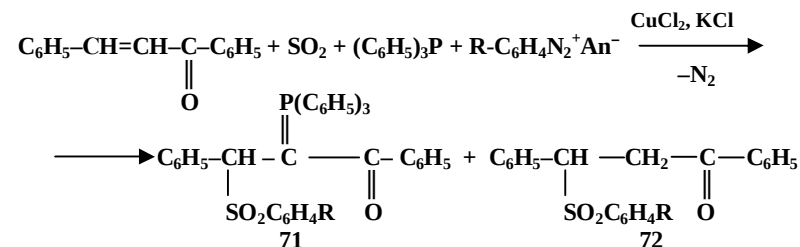
Недавно встановлено [19], що стирол в ацетоновому розчині взаємодіє з тетрафлуороборатами арилдіазонію в присутності в якості нейтрального нуклеофілу трифенілфосфіну і утворює трифенілфосфоній (R-бензил)фенілметиліди **70** з виходами 30-50%:



При використанні в даній реакції хлоридів арилдіазонію утворюються звичайні продукти хлорарилування.

В присутності такого нейтрального нуклеофілу як триетилфосфіт стирол реагує з солями арилдіазонію з утворенням, як вказується у сповіщенні [19], продуктів приєднання атомів хлору і арилфосфатних груп до подвійного зв'язку, тобто продуктів реакції хлорарилфосфорилування.

Дибензальацетон [19] в ацетоновому розчині в умовах купрокаталізу при одночасній присутності двох нейтральних нуклеофілів, зокрема трифенілфосфіну і оксиду сірки (IV), взаємодіє з тетрафлуороборатами арилдіазонію і утворює з високими виходами іліди **71**:



An = BF₄, Cl

Введення в дану реакцію замість тетрафлуоратів хлоридів арилдіазонію приводить до утворення солей ілідів **71** і продуктів гідрогенарисульфування **72** без участі трифенілфосфіну.

Отже, взаємодія ненасичених сполук з солями арилдіазонію в умовах купрокаталізу в присутності таких нейтральних нуклеofilів як SO₂, CO, (C₆H₅)₃P, (C₂H₅O)₃P є перспективними методами синтезу різноманітних сульфуровмісних, оксовмісних і фосфоровмісних жирно-ароматичних сполук.

ЛІТЕРАТУРА

1. Найдан В.М., Найдан Г.Д., Литвин Г.В. // ЖОХ. 1978. Т. 14. Вып. 12. С.2622.
2. Найдан В.М., Найдан Г.Д., Домбровський А.В. // ЖОХ. 1979. Т. 49. Вып. 8. С.1829.
3. Найдан В.М., Найдан Г.Д. // ЖОХ. 1980. Т. 50. Вып. 11. С.2611.
4. Найдан В.М., Найдан Г.Д., Дроздова С.Г., Мусиенко В.М. // ЖОХ. 1985. Т. 55. Вып. 2. С.391.
5. Найдан В.М., Найдан Г.Д., Пасічник В.В. // Наукова конференція "Проблеми органічного синтезу". Тези доповідей. Львів. Видавництво Львівського державного університету. 1994. С.48.
6. Найдан В.М., Найдан Г.Д., Пасічник В.В., // XVII Українська конференція з органічної хімії. Тези доповідей. Харків. 1995. С.461.
7. Домбровський А.В. // Усп. хим. 1984. Т.53. Вып. 10. С. 1625.
8. Гришук Б.Д., Горбовой П.М., Ганущак Н.И., Домбровский А.В. // Усп. хим. 1994. Т.63. Вып. 3. С. 269.
9. Вейганд-Хильгетаг. //Методы эксперимента в органической химии. М.: Химия, 1969. С 601.
10. Танасков М.М., Стадничук М.Д. // ЖОХ. 1978. Т.48. Вып.5. С.1140.
11. Asscher M., Vofsi D. // J. Chem. Soc. // 1964. №12. P.4962.
12. Стадничук М.Д., Крюкова Т.Б., Петров А.А. // ЖОХ. 1975. Т.45. Вып.4. С.838.
13. Танасков М.М., Стадничук М.Д. // ЖОХ. 1973. Т.43. Вып.5. С.1200.
14. Танасков М.М., Стадничук М.Д. // ЖОХ. 1975. Т.45. Вып.4. С.843.
15. Обушак Н.Д., Билая Е.Е., Ганущак Н.И. // ЖОрХ. 1991. Т.27. Вып. 1. С.2372.
16. Билая Е.Е., Обушак Н.Д., Ганущак Н.И. // ЖОрХ. 1999. Т.35. Вып. 4. С.655.
17. Билая Е.Е., Обушак Н.Д., Бучинский А.М., Ганущак Н.И. // ЖОрХ. 2004. Т.74. Вып. 2. С.218.
18. Біла Є.С., Ганущак М.І. // XIX Українська конференція з органічної хімії. Тези доповідей. Львів. Видавництво національного університету "Львівська політехніка". 2001. С.407.
19. Біла Є.С., Ганущак М.І., Обушак М.Д., Бубес О.Й., Сашук В.М. // Українська конференція "Домбровські хімічні читання 2005". Тези доповідей. Чернівці. "Рута". 2005. С.53.

Присвячується пам'яті
професора А.В. Домбровського

УДК 547.538 + 547.315.2 + 547.557

Найдан В.М., Найдан Г.Д.,
Смалиус В.В., Найдан О.В.

ВЗАЄМОДІЯ АКРИЛОНІТРИЛУ, СТИРОЛУ, БУТАДІєНУ І ІЗОПРЕНУ З ТРИЗАМІЩЕНИМИ ЖИРНО-АРОМАТИЧНИМИ ТРИАЗЕНАМИ

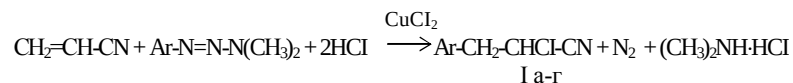
Черкаський національний університет імені Б.Хмельницького
Україна, 18031, м.Черкаси, бульвар Шевченка, 81

Акрилонітрил в ацетоновому розчині в присутності хлориду міді (I) або хлориду міді (II) і соляної кислоти взаємодіє з 1-арил-3,3-диметил-1-триазенами і утворює нітрили α -хлор- β -арилпропіонових кислот. Стирол, бутадієн, ізопрен в присутності оксиду сірки (IV) в аналогічних умовах в оцтово-ацетоновому розчині утворюють відповідно 1-арилсульфоніл-2-феніл-2-хлоретани, 1-арилсульфоніл-4-хлор-2-бутени, 1-арилсульфоніл-2-метил-4-хлор-2-бутени.

Акрилонитрил в ацетоновом растворе в присутствии хлорида меди (I) или хлорида меди (II) и соляной кислоты взаимодействует с 1-арил-3,3-диметил-1-триазенами и образует нитрилы α -хлор- β -арилпропионовых кислот. Стирол, бутадиеен, изопрен в присутствии оксида серы (IV) в аналогичных условиях в уксусно-ацетоновом растворе образуют соответственно 1-арилсульфонил-2-фенил-2-хлорэтаны, 1-арилсульфонил-4-хлор-2-бутены и 1-арилсульфонил-2-метил-4-хлор-2-бутены.

Acrylonitrile in the acetonic solution at the presence chloride of copper (I) or chloride of copper (II) and hydrochloric acid reaction with 1-aryl-3,3-dimethyl-1-triazenes and derivatives nitriles α -chloro- β -arylpropionates acid. Styrene, butadiene, isoprene in the analogous conditions at the presence of oxide sulfur (IV) in the water-acetonic derivatives properly 1-arylsulphonyl-2-phenyl-2-chloroethanes, 1-arylsulphonyl-4-chloro-2-butenes and 1-arylsulphonyl-2-methyl-4-chloro-2-butenes.

Відомо [1-6], що ненасичені сполуки в ацетоновому розчині в присутності хлориду міді(I) або хлориду міді(II) вступають в реакцію з хлоридами арилдіазонію з утворенням продуктів хлорарилування. В продовження цих досліджень нами встановлено, що акрилонітрил в аналогічних умовах взаємодіє з 1-арил-3,3-диметил-1-триазенами при наявності в реакційній суміші соляної кислоти. В процесі реакції виділяється азот триазенної групи, а до подвійного зв'язку даної ненасиченої сполуки приєднуються арильні радикали та атоми хлору і утворюються продукти хлорарилування – нітрили α -хлор- β -арилпропіонових кислот (Ia-г) (таблиця 1).



Ar = C₆H₅(а), п-CH₃-C₆H₄(б), п-ClC₆H₄(в), п-O₂NC₆H₄(г)

Таблиця 1

**Константи, виходи, дані елементного аналізу нітрилів
α-хлор-β-арилпропіонових кислот (Iа-г)**

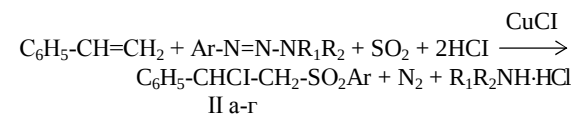
№	Ar	Вихід, %	Т. кип., °С мм рт. ст.	Т. пл., °С	n _D ²⁰	ρ ₄ ²⁰
Iа*	C ₆ H ₅	80	137-138 (15)		1.5351	1.144
Iб**	п-CH ₃ -C ₆ H ₄	59	128 (11)		1.5314	1.1062
Iв***	п-ClC ₆ H ₄	55		63-64		
Iг****	п-O ₂ NC ₆ H ₄	60		110-111		

Продовження таблиці 1

№	Знайдено N, %	Формула	Вирахувано N, %
Iа	8.72, 8.39	C ₉ H ₈ ClN	8.46
Iб	7.94, 7.68	C ₁₀ H ₁₀ ClN	7.80
Iв	7.26, 7.14	C ₉ H ₇ Cl ₂ N	7.00
Iг	13.40, 13.12	C ₉ H ₇ ClN ₂ O ₂	13.30

Літературні дані: * [7] т.кип. 135- 140°С при 15 мм рт.ст.; [8]** т.кип. 123°С при 3 мм рт.ст; [9]*** т.пл. 58°С, [7]**** т.пл. 111°С.

Стирол, 1,3-бутадієн і ізопрен вступають в реакції з дифенілтріазеном, 1,3-ди(п-толіл)тріазеном і 1-арил-3,3-диметил-1-тріазенами в присутності оксиду сірки (IV) [10]. Взаємодія проходить при 5-10 °С в насиченій оксидом сірки (IV) каталітичній системі, яка складається із ацетону, води, оцтової кислоти, хлориду міді (I), хлориду натрію або соляної кислоти. В таких умовах виділяється азот тріазеної групи, а до подвійного зв'язку ненасиченої сполуки приєднуються арилсульфонільні радикали та атоми хлору і утворюються відповідні продукти хлорарилсульфонування. В результаті такої взаємодії з стиролом одержуються 1-арилсульфоніл-2-феніл-2-хлоретани (IIа-г)(таблиця 2).



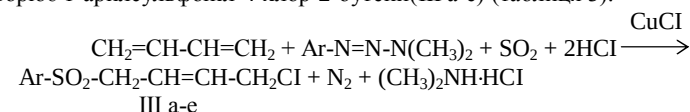
R₁= H, R₂ = C₆H₅; R₁=H, R₂= п-CH₃C₆H₄; R₁=R₂=CH₃
Ar= C₆H₅(а), п-CH₃C₆H₄(б), п-ClC₆H₄(в), п-O₂NC₆H₄(г)

Таблиця 2

Константи, виходи, дані елементного аналізу 1-арилсульфоніл-2-феніл-2-хлоретанів (II а-г)

№	Ar	Вихід, %	Т.пл., °С	Знайдено, %	Формула	Вирахувано, %
IIа	C ₆ H ₅	72	88-89	Cl 12.71, 12.48	C ₁₄ H ₁₃ ClO ₂ S	Cl 12.63
IIб	п-CH ₃ C ₆ H ₄	74	74-75	Cl 12.34, 11.90	C ₁₅ H ₁₅ ClO ₂ S	Cl 12.03
IIв	п-ClC ₆ H ₄	71	83	Cl 22.60, 22.20	C ₁₄ H ₁₂ Cl ₂ O ₂ S	Cl 22.49
IIг	п-O ₂ NC ₆ H ₄	75	131-132	N 4.54, 4.41	C ₁₄ H ₁₂ ClNO ₄ S	N 4.30

1,3-Бутадієн в цих же умовах з 1-арил-3,3-диметил-1-тріазенами утворює 1-арилсульфоніл-4-хлор-2-бутени(III а-е) (таблиця 3).



Ar=C₆H₅(а), п-CH₃C₆H₄(б), п-CH₃OC₆H₄(в), п-Br-C₆H₄(г), п-ClC₆H₄(д), о-O₂NC₆H₄(ж), м-O₂NC₆H₄(з), п-O₂NC₆H₄(е)

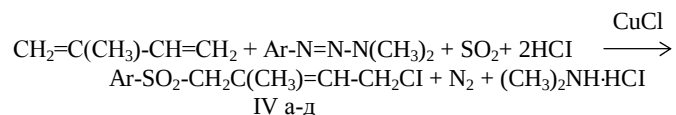
Таблиця 3

Константи, виходи, дані елементного аналізу 1-арилсульфоніл-4-хлор-2-бутенів (III а-е)

№	Ar	Вихід, %	Т.пл., °С	Знайдено, %	Формула	Вирахувано, %
IIIа	C ₆ H ₅ *	52				
IIIб	п-CH ₃ C ₆ H ₄	47	66-67	Cl 14.15, 14.69	C ₁₁ H ₁₃ ClO ₂	Cl 14.48
IIIв	п-CH ₃ OC ₆ H ₄	41	61-61.5	Cl 13.92, 13.86	C ₁₁ H ₁₃ ClO ₃ S	Cl 13.59
IIIг	п-BrC ₆ H ₄	48.5	82-82.5	Cl+Br 37.56, 37.94	C ₁₀ H ₁₀ BrClO ₂ S	Cl+Br 37.62
IIIд	п-ClC ₆ H ₄	48	82-82.5	Cl 26.50, 26.99	C ₁₀ H ₁₀ Cl ₂ O ₂ S	Cl 26.74
IIIж	о-O ₂ NC ₆ H ₄	49	52-53	N 5.22, 5.37	C ₁₀ H ₁₀ ClNO ₄ S	N 5.08
IIIз	м-O ₂ NC ₆ H ₄	48	91-92	N 5.17, 5.32	C ₁₀ H ₁₀ ClNO ₄ S	N 5.08
IIIе	п-O ₂ NC ₆ H ₄	72	142-143	N 5.28, 5.01	C ₁₀ H ₁₀ ClNO ₄ S	N 5.08

*Т.кип. 140-144°С при 10⁻² мм рт.ст., n_D²⁰ 1.5590

Ізопрен з 1-арил-3,3-диметил-1-триазенами в аналогічних умовах утворює 1-арилсульфоніл-2-метил-4-хлор-2-бутени (IVa-д) (таблиця 4).



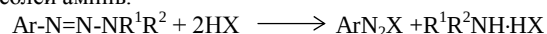
Ar = C₆H₅(а), п-CH₃C₆H₄(б), п-ClC₆H₄(в), п-BrC₆H₄(г), п-O₂NC₆H₄(д)

Таблиця 4
Константи, виходи, дані елементного аналізу 1-арилсульфоніл-2-метил-4-хлор-2-бутенів (IVa-д)

№	Ar	Вихід, %	Т.пл. °C	Знайдено, %	Формула	Вирахувано, %
IVa	C ₆ H ₅	65	72-73	Cl 14.50, 14.67	C ₁₁ H ₁₃ ClO ₂ S	Cl 14.49
IVб	п-CH ₃ C ₆ H ₄	47	84-85	Cl 13.40, 13.94	C ₁₂ H ₁₅ ClO ₂ S	Cl 13.70
IVв	п-ClC ₆ H ₄	59	78-79	Cl 25.52, 25.01	C ₁₁ H ₁₅ Cl ₂ O ₂ S	Cl 25.20
IVг	п-BrC ₆ H ₄	52	99-99.5	Cl+Br 35.41, 35.90	C ₁₁ H ₁₂ BrClO ₂ S	Cl+Br 35.64
IVд	п-O ₂ NC ₆ H ₄	62	137	N 5.09, 4.61	C ₁₁ H ₁₂ ClNO ₄ S	N 4.83

Акрилонітрil в присутності оксиду сірки (IV) в реакцію з 1-арил-3,3-диметил-1-триазенами не вступає.

Найбільш імовірним, що в процесі вище розглянутих реакцій арилдиметилтриазени, взаємодіючи з мінеральною кислотою, яка знаходиться в реакційній суміші, розкладаються з утворенням солей арилдiazонію і солей амінів.



Такий розклад триазенів ароматичних і жирно-ароматичних амінів описаний в літературі [11-13]. Солі арилдiazонію в присутності хлориду міді (I) або хлориду міді (II) легко розкладаються з утворенням ароматичних радикалів [1-6], які в дальнішому утворюють з ненасиченими сполуками продукти хлорарилювання.

В присутності оксиду сірки (IV) ароматичні радикали, як відомо [14-17], утворюють арилсульфонільні радикали, які потім взаємодіють з ненасиченими сполуками і дають продукти хлорарилсульфонування. Досліди показали, що чим вища основність триазену, тим він активніший в реакціях з ненасиченими сполуками. Так, жирно-ароматичні триазени

виявились більш активними, ніж ароматичні, основність яких за рахунок впливу ароматичних ядер, знижена [11]. В зв'язку з цим виходи як продуктів хлорарилювання, так і продуктів хлорарилсульфонування, значно вищі, коли в реакцію вводяться 1-арил-3,3-диметил-1-триазени, замість 1,3-діарилтриазенів.

Взаємодія з 1-феніл-, 1-(п-толіл)- і 1-(п-метоксифеніл)-3,3-диметил-триазенами при хлорарилюванні проходить в присутності 10-15%-ної соляної кислоти, взаємодія з 1-(п-хлорфеніл)- і 1-(п-бромфеніл)-3,3-диметил-1-триазенами – при наявності концентрованої соляної кислоти, а взаємодія з 1-(п-нітрофеніл)-3,3-диметил-1-триазеном – в присутності суміші концентрованих соляної і сірчаної кислот. Аналогічно, при хлорарилсульфонуванні 1-(п-нітрофеніл)-3,3-диметил-1-триазен, основність якого значно нижча, ніж других 1-арил-3,3-диметил-1-триазенів, вступає в реакцію тільки тоді, коли в реакційну суміш додають концентровану соляну кислоту замість водного розчину хлориду натрію.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Нітрil α-хлор-β-фенілпропіонової кислоти (Ia). В тригорлу колбу поміщали 4.6 мл акрилонітрилу, 30 мл ацетону, 1г хлориду міді (I), 18.8 мл 15%-ної соляної кислоти. До одержаної суміші при енергійному перемішуванні додавали краплями розчин 7.6 мл 1-феніл-3,3-диметил-1-триазену в 5 мл ацетону з такою швидкістю, щоб відбувалось енергійне рівномірне виділення азоту. Температуру реакції протягом додавання розчину триазену підтримували в інтервалі 5-7°C. Після додавання розчину триазену вміст колби перемішували при кімнатній температурі до повного зупинення виділення з неї газоподібних речовин. Після закінчення реакції реакційну суміш виливали в 200 мл води. Маслоподібний продукт, який при цьому виділився, екстрагували ефіром. Ефірні витяжки сушили безводним сульфатом натрію. Залишок, після відгонки ефіру, переганяли у вакуумі.

Нітрil α-хлор-β-(п-метилфеніл)пропіонової кислоти (Iб) одержували аналогічно нітрилу (Ia), вводючи в реакцію замість 1-феніл-3,3-диметил-1-триазену 8.16 г 1-(п-толіл)-3,3-диметил-1-триазену.

Нітрil α-хлор-β-(п-хлорфеніл)пропіонової кислоти (Iв) одержували аналогічно нітрилу (Ia) вводючи в реакцію замість 1-феніл-3,3-диметил-1-триазену 9.15 г 1-(п-хлорфеніл)-3,3-диметил-1-триазену і замість 15%-ної соляної кислоти 20 мл концентрованої соляної кислоти.

Нітрil α-хлор-β-(п-нітрофеніл)пропіонової кислоти (Iг) одержували аналогічно нітрилу (Iв), вводючи в реакцію замість 1-(п-хлорфеніл)-3,3-диметил-1-триазену 9.7 г 1-(п-нітрофеніл)-3,3-диметил-1-триазену і замість концентрованої соляної кислоти суміш 20 мл конц. соляної кислоти з 4 мл конц. сірчаної кислоти.

1-Хлор-1-феніл-2-(п-нітрофенілсульфоніл)етан (IIг). Змішували 24 мл ацетону, 24 мл льодяної оцтової кислоти, 28 мл конц. соляної кислоти, 0.68 г хлориду міді. Одержану суміш охолоджували до -18° C і насичували оксидом сірки (IV), який одержували із 52 г сульфиту натрію і конц. сірчаної кислоти. Потім в реакційну колбу додали 7 мл стиrolу і при енергійному перемішуванні і при температурі 5°C додавали невеликими порціями 7.8 г 1-

(п-нітрофеніл)-3,3-диметил-1-триазену. Рівномірне виділення газоподібних продуктів проходило при 0-5° С. Після закінчення реакції її продукти виливали в 300 мл води. Кристалічну речовину, яка при цьому виділилась, відділяли і кристалізували із спирту.

1-Хлор-1-феніл-2-(п-хлорфенілсульфоніл)етан (Ів) одержували аналогічно сульфону (Іг), вводячи в реакцію замість 1-(п-нітрофеніл)-3,3-диметил-1-триазену 7.4 г 1-(п-хлорфеніл)-3,3-диметил-1-триазену. Речовину (Ів) очищали кристалізацією із суміші оцтова кислота + вода, 1:1.

1-Хлор-1-феніл-2-(фенілсульфоніл)етан (Іа) і 1-хлор-1-феніл-2-(п-толілсульфоніл)етан (Іб) добували аналогічно сульфону (Іг) вводячи в реакцію замість 1-(п-нітрофеніл)-3,3-диметил-1-триазену відповідно 6 г 1-феніл-3,3-диметил-1-триазену і 6.6 г 1-(п-толіл)-3,3-диметил-1-триазену, а замість соляної кислоти – 15 мл води і 4.8 г розтертого в порошок хлориду натрію. Сульфони (Іа,б) кристалізували із суміші оцтова кислота + вода, 1:1.

1-Фенілсульфоніл-4-хлор-2-бутен (ІІа), 1-(п-толілсульфоніл)-4-хлор-2-бутен (ІІб), 1-фенілсульфоніл-2-метил-4-хлор-2-бутен (ІІа) і 1-(п-толілсульфоніл)-2-метил-4-хлор-2-бутен (ІІб) одержували аналогічно сульфонам (Іа,б) вводячи в реакцію замість стиролу відповідно 1.8 л бутадієну і 8 мл ізопрену. Речовини (ІІа,б), (ІІа,б) очищали кристалізацією із суміші етанол + вода, 1:1.

Сульфон (ІІв) одержували аналогічно сульфону (ІІа) вводячи в реакцію замість 1-феніл-3,3-диметил-1-триазену 0.04 моль 1-(п-метоксіфеніл)-3,3-диметил-1-триазену.

1-(п-Хлорфенілсульфоніл)-4-хлор-2-бутен (ІІд), 1-(п-бромфенілсульфоніл)-4-хлор-2-бутен (ІІг), 1-(п-хлорфенілсульфоніл)-2-метил-4-хлор-2-бутен (ІІв) і 1-(п-бромфенілсульфоніл)-2-метил-4-хлор-2-бутен (ІІг) одержували аналогічно сульфону (Ів) вводячи в реакцію замість стиролу відповідно 1.8 л бутадієну і 8 мл ізопрену. Сульфони (ІІг,д) очищали кристалізацією із суміші етанол + вода, 1:1, або із суміші оцтова кислота + вода, 1:1.

1-(о-Нітро)-, 1-(м-нітро)- і 1-(п-нітрофенілсульфоніл)-4-хлор-2-бутени (ІІж, з, е), 1-(п-нітрофенілсульфоніл)-2-метил-4-хлор-2-бутен (ІІд) одержували аналогічно сульфону (Іг) вводячи в реакцію замість стиролу 1.8 л бутадієну і 8 мл ізопрену. Сульфони (ІІж, з, е), (ІІд) очищали кристалізацією із суміші етанол + вода, 1:1.

ЛІТЕРАТУРА

1. Домбровский А.В. // Усп.хим. 1957. Т.26. Вып.6.С.695.
2. Домбровский А.В. // Реакции и методы исследования органических соединений. М.: ГНТИХЛ, 1962. Т.11.С.285.
3. Рондестведт Х.С. // Органические реакции. М.: Мир, 1965. Сб.11. С.199.
4. Rondstvedt C.S., Jr. // Organic Reactions. New York, 1976. Vol. 24. P.225.
5. Домбровский А.В. // Усп.хим. 1984. Т.53.Вып.10.С.1625.
6. Гришук Б.Д., Горбовой П.М., Ганущак Н.И., Домбровский А.В. // Усп.хим. 1994. Т.63. Вып. 3. С.269.

7. Домбровский А.В., Терентьев А.П., Юркевич А.М. // ЖОХ. 1956. Т.26. Вып.11. С.3214.
8. Coelsch C.F. // J.Am. Chem.Soc. 1943. V.65. P.57.
9. Bruner W.H., Perger H. // Monatsh. 1948. V.79. S.187.
10. Патент України UA 71048 від 09.07.2002. Надрукований 15.11.2004. Бюл. №11.
11. Починок В.Я. // Триазены. Киев.: Изд. Киев. гос. универ. 1968. С. 16, 62, 155.
12. Порай-Кошиц Б.А. // Азокрасители. Л.: Химия, 1972. С.42.
13. Цолингер Г. // Химия азокрасителей. Л.: ГНТИХЛ. 1960. С.120.
14. Найдан В.М., Найдан Г.Д., Литвин Г.В. // ЖОРХ. 1978. Т.14. Вып. 12. С.2622.
15. Найдан В.М., Найдан Г.Д. // ЖОХ. 1980. Т.50. Вып.11. С.2611.
16. Найдан В.М., Найдан Г.Д., Дроздова С.Г., Мусиенко В.М. // ЖОХ. 1985. Т.55. Вып.2. С.391.
17. Вейганд-Хильгетаг. Методы эксперимента в органической химии. М.: Химия, 1969. С.601.

Присвячується пам'яті
професора А.В. Домбровського

УДК 547.315.2 + 547.556.7 + 547.557.1

В.М.Найдан, В.В. Смалюс

ДІАЗОРЕАКЦІЇ З 1-АРИЛСУЛЬФОНІЛ-1,3-БУТАДІЄНАМИ

Черкаський національний університет ім. Б. Хмельницького
Україна, 18031, м. Черкаси, бульвар Шевченка, 81

1-(м-Нітрофенілсульфоніл)-, 1-(п-нітрофенілсульфоніл)-, 1-(п-хлорфенілсульфоніл)-, 1-(п-бромфенілсульфоніл)-, 1-(п-метилфенілсульфоніл)- і 1-(п-метоксифенілсульфоніл)-1,3-бутадієни в присутності хлориду міді (I) або хлориду міді (II) реагують з хлоридами арилдіазонію, з 1-арил-3,3-диметил-1-триазенами при наявності в реакційній суміші соляної кислоти і утворюють продукти хлорарилування по найвіддаленішому від арилсульфонільної групи подвійному зв'язку. 1-(о-Нітрофенілсульфоніл)-1,3-бутадієн в дані реакції не вступає, а 1-фенілсульфоніл-1,3-бутадієн при взаємодії з хлоридами арилдіазонію, з 1-арил-3,3-диметил-1-триазенами повністю осмолюється.

В присутності оксиду сірки (IV) 1-арилсульфоніл-1,3-бутадієни не вступають в реакцію як з хлоридами арилдіазонію, так і з 1-арил-3,3-диметил-1-триазенами.

1-(м-Нітрофенілсульфоніл)-, 1-(п-нітрофенілсульфоніл)-, 1-(п-хлорфенілсульфоніл)-, 1-(п-бромфенілсульфоніл)-, 1-(п-метилфенілсульфоніл)- и 1-(п-метоксифенілсульфоніл)-1,3-бутадиены в присутствии хлорида меди (I) или хлорида меди (II) реагируют с хлоридами арильдиазония, с 1-арил-3,3-диметил-1-триазенами при наличии в реакционной смеси соляной кислоты и образуют продукты хлорарилрования по наиболее удаленной от арилсульфонильной группы двойной связи. 1-(о-Нитрофенілсульфоніл)-1,3-бутадиєн в данные реакции не вступает, а 1-фенілсульфоніл-1,3-бутадиєн при взаимодействии с хлоридами арилдиазония, с 1-арил-3,3-диметил-1-триазенами полностью осмолется.

В присутствии оксида серы (IV) 1-арилсульфонил-1,3-бутадиены не вступают в реакцию как с хлоридами арильдиазония, так и с 1-арил-3,3-диметил-1-триазенами.

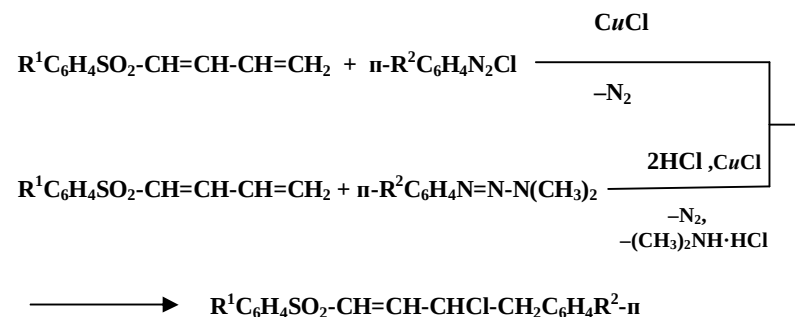
1-(m-Nitrophenylsulphonyl)-, 1-(p-nitrophenylsulphonyl)-, 1-(p-chlorophenylsulphonyl)-, 1-(p-bromphenylsulphonyl)-, 1-(p-methylphenylsulphonyl)-, 1-(p-methocysphenylsulphonyl)-1,3-butadiene at the presence chloride of copper (I) or chloride of copper (II) reaction with chlorides arenediazonium, with 1-aryl-3,3-dimethyl-1-triazene, in the presence in the reaction composition hydrochloric acid, and derivate the products of clorarylc that is the most removal from arylsulphonylc the group binary connection. 1-(o-Nitrophenylsulphonyl)-1,3-butadiene does not enter in this reactions, and 1-phenylsulphonyl-1,3-butadiene interaction with chlorides arenediazonium, with 1-aryl-3,3-dimethyl-1-triazene become a gum.

At the presence of oxide of sulfur (IV) 1-arylsulphonyl-1,3-butadiene does not enter in reaction with chlorides arenediazonium, and with 1-aryl-3,3-dimethyl-1-triazene.

Ключові слова: 1-арилсульфоніл-1,3-бутадієни, солі арилдіазонію, 1-арил-3,3-диметил-1-триазени, оксид сірки (IV), хлорарилування.

1-Арилсульфоніл-4-хлор-2-бутени, які утворюються при хлор-арилсульфонуванні бутадієну [1, 2], при дії триетиламіну легко перетворюються з високими виходами в 1-арилсульфоніл-1,3-бутадієни [3-5]. Діазореакції, тобто взаємодія ненасичених сполук з азотовмісними органічними сполуками, яка супроводиться виділенням азоту, для 1-арилсульфоніл-1,3-бутадієнів до наших робіт [3-5] не вивчалися [6-11].

Нами встановлено [4, 5], що 1-арилсульфоніл-1,3-бутадієни в присутності хлориду міді (I) або хлориду міді (II) реагують з хлоридами арилдіазонію, з 1-арил-3,3-диметил-1-триазенами при наявності в реакційній суміші соляної кислоти і утворюють 1-арилсульфоніл-4-арил-3-хлор-1-бутени – продукти хлорарилування вище названих дієнів по найвіддаленішому від арилсульфонільної групи подвійному зв'язку (таблиця 1, 3, 5).



$\text{R}^1 = \text{м-}, \text{п-O}_2\text{N}, \text{п-Cl}, \text{п-Br}, \text{п-CH}_3, \text{п-CH}_3\text{O}; \quad \text{R}^2 = \text{H(а)}, \text{CH}_3\text{(б)}, \text{Br(в)}, \text{Cl(г)}, \text{O}_2\text{N(д)}$

Реакція приходить у водно-ацетоновому середовищі при 28-30° С. 1-(о-Нітрофенілсульфоніл)-1,3-бутадієн в дані реакції не вступає, що напевне зумовлено значним зменшенням електронної густини, а відповідно і хімічної активності, дієнкової системи о-нітрофенілсульфонільним радикалом, яке можна порівняти з впливом на цю систему п-нітрофенільного радикалу [12].

Найбільш ймовірно, що 1-арил-3,3-диметил-1-триазени спочатку взаємодіють з соляною кислотою і розкладаються з утворенням хлоридів арилдіазонію, які потім реагують з дієном. Підтвердження цьому є необхідність підвищення кислотності реакційної суміші при реакції з триазенами, основність яких знижена. Так, 1-(п-бромфеніл)- і 1-(п-хлор-

феніл)-3,3-димети-1-триазени вступають в реакцію, коли в реакційну суміш додають концентровану соляну кислоту, а у випадку 1-(п-нітрофеніл)-3,3-диметил-1-триазену – суміш концентрованих соляної і сірчаної кислот, тоді як взаємодія з 1-феніл- і 1-(п-толіл)-3,3-диметил-1-триазенами легко проходить в присутності 10-15%-ної соляної кислоти.

Таблиця 1

Константи, виходи і дані елементного аналізу продуктів хлорарилування 1-(м-нітрофенілсульфоніл)-1,3-бутадієну (Іа-д) і 1-(п-нітрофенілсульфоніл)-1,3-бутадієну (Іе-л)
 $R^1C_6H_4SO_2CH=CH-CHCl-CH_2C_6H_4R^2$ -п

№ сполуки	R ¹	R ²	Вихід, %		Т. пл., °С	Знайдено, %	Формула	Вирахувано, %	
			Взаємодія з триазенами *	Взаємодія з ХАД**					
Іа	м-О ₂ N	H	16.5	15	73 - 73.5	N 3.91, 4.05 Cl 10.02, 10.12	C ₁₆ H ₁₄ ClNO ₄ S	N 3.98 Cl 10.08	
Іб	м-О ₂ N	CH ₃	35.6	42.4	111 - 112	N 3.88, 3.96 Cl 9.72, 9.78	C ₁₇ H ₁₆ ClNO ₄ S	N 3.82 Cl 9.69	
Ів	м-О ₂ N	Br	30.2	24.4	124 - 125	N 3.39, 3.45 (Cl+Br) 26.85, 26.93	C ₁₆ H ₁₃ BrClNO ₄ S	N 3.25 (Cl+Br) 26.78	
Іг	м-О ₂ N	Cl	34.2	31.7	118 - 118.5	N 3.79, 3.85 Cl 18.43, 18.50	C ₁₆ H ₁₃ Cl ₂ NO ₄ S	N 3.62 Cl 18.36	
Ід	м-О ₂ N	O ₂ N	24	22.7	136.5 - 137	N 6.67, 6.98 Cl 8.59, 8.74	C ₁₆ H ₁₃ ClN ₂ O ₆ S	N 7.06 Cl 8.93	
Іе	п-О ₂ N	H	49.2	24	139.5 - 140	N 3.90, 4.11 Cl 10.28, 10.32	C ₁₆ H ₁₄ ClNO ₄ S	N 3.98 Cl 10.08	
Іж	п-О ₂ N	CH ₃	46.5	26.8	99.5 - 100	N 3.94, 4.01 Cl 9.74, 9.81	C ₁₇ H ₁₆ ClNO ₄ S	N 3.82 Cl 9.69	
Із	п-О ₂ N	Br	33.7	28.6	119 - 199.5	N 3.36, 3.41 (Cl+Br) 26.84, 26.93	C ₁₆ H ₁₃ BrClNO ₄ S	N 3.25 (Cl+Br) 26.78	
Ік	п-О ₂ N	Cl	35	28.6	132 - 132.5	N 3.68, 3.81 Cl 18.40, 18.16	C ₁₆ H ₁₃ Cl ₂ NO ₄ S	N 3.62 Cl 18.36	
Іл	п-О ₂ N	O ₂ N	24	22.5	152 - 152.5	N 7.16, 7.24 Cl 9.14, 9.29	C ₁₆ H ₁₃ ClN ₂ O ₆ S	N 7.06 Cl 8.93	

Примітка

*1-арил-3,3-диметил-1-триазени; **хлориди арилдіазонію.

Сполуки (Іа-д) очищали кристалізацією із етанолу, а сполуки (Іе-л) – із суміші етанол-вода, (3:1).

Таблиця 2

Спектри ЯМР¹ Н 1-(м-нітрофенілсульфоніл)- і 1-(п-нітрофенілсульфоніл)-4-арил-3-хлор-1-бутенів (Ів, е, к)

№	δ, м.д.
Ів	3.116-3.150 д.д (2H, CH ₂ , J ₁ 3.3, J ₂ 6.9 Гц), 4.628-4.695 д.д (1H, CH, J ₁ 6.9, J ₂ 13.2 Гц), 6.466-6.516 д (1H, CH, J 15 Гц), 7.004-7.076 м (1H, CH), 7.359-7.387 д.д (4H, п-BrC ₆ H ₄), 7.751-7.803 т (1H, м-О ₂ NC ₆ H ₄), 8.076-8.102 д (1H, м-О ₂ NC ₆ H ₄), 8.485-8.512 д (1H, м-О ₂ NC ₆ H ₄), 8.657 с (1H, м-О ₂ NC ₆ H ₄)
Іе	3.221-3.350 д.д (2H, CH ₂ , J ₁ 4.2 Гц, J ₂ 7.2 Гц); 5.000 - 5.072 д.т (1H, CH, J ₁ 7.2 Гц, J ₂ 7.5 Гц); 6.83-6.88 д (1H, CH, J 14.5 Гц); 7.086-7.16 д.д (1H, CH, J ₁ 14.5 Гц, J ₂ 7.5 Гц); 7.220-7.41 м (5H, C ₆ H ₅); 8.07-8.11 д (2H, п-О ₂ NC ₆ H ₄); 8.44-8.49 д (2H, п-О ₂ NC ₆ H ₄).
Ік	3.24-3.36 д.д (2H, CH ₂ , J ₁ 2.1 Гц, J ₂ 7.2 Гц); 4.999-5.071 д.т (1H, CH, J ₁ 7.2 Гц, J ₂ 7.8 Гц); 6.828-6.878 д (1H, CH, J 15 Гц); 7.070-7.144 д.д (1H, CH, J ₁ 7.8 Гц, J ₂ 15 Гц); 7.25-7.35 м (4H, п-ClC ₆ H ₄); 8.077-8.11 д (2H, п-О ₂ NC ₆ H ₄); 8.46-8.502 д (2H, п-О ₂ NC ₆ H ₄).

Таблиця 3

Константи, виходи, дані елементного аналізу продуктів хлорарилування 1-(п-хлорфенілсульфоніл)-1,3-бутадієну (Іа-д) і 1-(п-бромфенілсульфоніл)-1,3-бутадієну (Іе-л)
 $п-R^1C_6H_4SO_2CH=CH-CHCl-CH_2C_6H_4R^2$ -п

№ сполуки	R ¹	R ²	Вихід, %		Т. пл., °С	Знайдено, %	Формула	Вирахувано, %	
			Взаємодія з триазенами	Взаємодія з ХАД					
Іа	Cl	H	42.4	10	61 – 61.5	Cl 20.54, 20.68	C ₁₆ H ₁₄ Cl ₂ O ₂ S	Cl 20.77	
Іб	Cl	CH ₃	44.1	34	110–110.5	Cl 20.03, 20.10	C ₁₇ H ₁₆ Cl ₂ O ₂ S	Cl 19.95	
Ів	Cl	Br	43.5	37.5	98 – 98.5	(Cl+Br) 35.60, 35.75	C ₁₆ H ₁₃ BrCl ₂ O ₂ S	(Cl+Br) 35.89	
Іг	Cl	Cl	45	39	89.5 - 90	Cl 28.14, 28.25	C ₁₆ H ₁₃ Cl ₃ O ₂ S	Cl 28.31	
Ід	Cl	O ₂ N	31	26	145 - 146	N 3.63, 3.65 Cl 18.31, 18.36	C ₁₆ H ₁₃ Cl ₂ NO ₄ S	N 3.62 Cl 18.35	
Іе	Br	H	41.5	9.5	89 - 90	(Cl+Br) 29.82, 29.88	C ₁₆ H ₁₄ BrClO ₂ S	(Cl+Br) 29.90	
Іж	Br	CH ₃	47.6	37.5	118 - 119	(Cl+Br) 28.64, 28.75	C ₁₇ H ₁₆ BrClO ₂ S	(Cl+Br) 28.85	
Із	Br	Br	41.2	35	112-112.5	(Cl+Br) 42.17, 42.22	C ₁₆ H ₁₃ Br ₂ ClO ₂ S	(Cl+Br) 42.02	
Ік	Br	Cl	42.8	36	101 - 102	(Cl+Br) 35.82, 35.90	C ₁₆ H ₁₃ BrCl ₂ O ₂ S	(Cl+Br) 35.89	
Іл	Br	O ₂ N	30.6	36.5	150 - 151	N 3.17, 3.24 (Cl+Br) 26.63, 26.71	C ₁₆ H ₁₃ BrClNO ₄ S	N 3.25 (Cl+Br) 26.78	

Примітка

Сполуки (Іа-л) очищали кристалізацією із суміші етанол-вода, (3:1).

Таблиця 4

Спектри ЯМР¹ Н 1-(п-хлорфенілсульфоніл)- і 1-(п-бромфенілсульфоніл)-4-арил-3-хлор-1-бутенів (ІІг, л)

№	δ, м.д.
ІІг	3.077-3.108 д.д (2Н, СН ₂ , J ₁ 2,4, J ₂ 6,9 Гц), 4.555-4.621 д.д (1Н, СН, J ₁ 6,0, J ₂ 13,5 Гц), 6.377-6.431 д.д (1Н, СН, J ₁ 1,2, J ₂ 15,3 Гц), 6.865-6.936 д.д (1Н, СН, J ₁ 6,6, J ₂ 2,4 Гц), 7.021-7.049 д (2Н, n-ClC ₆ H ₄ , J 8,4 Гц), 7.189-7.218 д (2Н, n-ClC ₆ H ₄ , J 2,7 Гц), 7.465-7.494 д (2Н, n-ClC ₆ H ₄ , J 8,7 Гц), 7.665-7.693 д (2Н, n-ClC ₆ H ₄ , J 8,4 Гц).
ІІл	3.167-3.328 м (2Н, СН ₂), 4.665-4.729 д.д (1Н, СН, J ₁ 6,6, J ₂ 12,9 Гц), 6.492-6.541 д (1Н, СН, J 11,7 Гц) 6.944-7.014 д.д (1Н, СН, J ₁ 6,3, J ₂ 14,4 Гц), 7.319-7.348 д (2Н, n-O ₂ NC ₆ H ₄ , J 8,7 Гц), 7.615-7.860 м (4Н, n-BrC ₆ H ₄), 8.123-8.151 д (2Н, n-O ₂ NC ₆ H ₄ , J 8,4 Гц)

Таблиця 5

Константи, виходи, дані елементного аналізу продуктів хлорарилування 1-(п-метилфенілсульфоніл)-1,3-бутадієну (ІІа-д) і 1-(п-метоксіфенілсульфоніл)-1,3-бутадієну (ІІе-л)
 n-R¹C₆H₄SO₂CH=CH-CHCl-CH₂C₆H₄R²-п

№ сполуки	R ¹	R ²	Вихід, %		Т. пл., °С	Знайдено, %	Формула	Вирахувано %
			Взаємодія з триазенами	Взаємодія з ХАД				
ІІа	CH ₃	H	24	19	68 – 69	Cl 10.88, 10.96	C ₁₇ H ₁₇ ClO ₂ S	Cl 11.05
ІІб	CH ₃	CH ₃	46	37	102 – 103	Cl 10.30, 10.41	C ₁₈ H ₁₉ ClO ₂ S	Cl 10.59
ІІв	CH ₃	Br	38	30	80 – 81	(Cl+Br) 28.94, 28.96	C ₁₇ H ₁₆ BrClO ₂ S	(Cl+Br) 28.86
ІІг	CH ₃	Cl	47	38	86 – 87	Cl 19.78, 19.84	C ₁₇ H ₁₆ Cl ₂ O ₂ S	Cl 19.96
ІІд	CH ₃	O ₂ N	23	18	74 – 74.5	N 3.64, 3.72 Cl 9.45, 9.48	C ₁₇ H ₁₆ ClNO ₄ S	N 3.83 Cl 9.69
ІІе	CH ₃ O	H	15	11	63 – 64	Cl 10.28, 10.34	C ₁₇ H ₁₇ ClO ₃ S	Cl 10.52
ІІж	CH ₃ O	CH ₃	20	14	72 – 72.5	Cl 9.96, 10.00	C ₁₈ H ₁₉ ClO ₃ S	Cl 10.10
ІІз	CH ₃ O	Br	38	31	102 – 102.5	(Cl+Br) 27.83, 27.86	C ₁₇ H ₁₆ BrClO ₃ S	(Cl+Br) 27.75
ІІк	CH ₃ O	Cl	31	24	89 – 90	Cl 18.98, 19.01	C ₁₇ H ₁₆ Cl ₂ O ₃ S	Cl 19.09
ІІл	CH ₃ O	O ₂ N	16	13	80 – 81	N 3.42, 3.50 Cl 9.12, 9.26	C ₁₇ H ₁₆ ClNO ₅ S	N 3.67 Cl 9.28

Примітка

Сполуки (ІІа-д) очищали кристалізацією із суміші етанол-вода, (2:1), а сполуки (ІІе-л) – із суміші оцтова кислота-вода, (1:1).

Таблиця 6

Спектри ЯМР¹ Н 1-(п-метилфенілсульфоніл)- і 1-(п-метоксіфенілсульфоніл)-4-арил-3-хлор-1-бутенів (ІІа, з)

№	δ, м.д.
ІІа	2.459 с (3Н, CH ₃ C ₆ H ₄), 3.145-3.181 м (2Н, СН ₂), 4.645-4.664 д.д (1Н, СН, J ₁ 6, J ₂ 7,2 Гц), 6.458-6.497 д (1Н, СН, J 13,6 Гц), 6.919-6.972 д.д (1Н, СН, J ₁ 6,4, J ₂ 14,8 Гц), 7.145-7.167 д (2Н, n- CH ₃ C ₆ H ₄ , J 8,8 Гц), 7.260-7.350 м (5Н, C ₆ H ₅), 7.691-7.711 д (2Н, n-CH ₃ C ₆ H ₄ , J 8 Гц).
ІІз	3.103-3.129 д.д (2Н, СН ₂ , J ₁ 3,6, J ₂ 6,8 Гц), 6.419-6.459 д.д (1Н, СН, J ₁ 1,2, J ₂ 14,8 Гц), 6.846-6.900 д. д (1Н, СН, J ₁ 6,8, J ₂ 14,8 Гц), 7.006-7.033 м (4Н, CH ₃ OC ₆ H ₄), 7.381-7.402 д.д (2Н, n-BrC ₆ H ₄ , J ₁ 1,6, J ₂ 6,4 Гц), 7.706-7.728 д.д (2Н, n-BrC ₆ H ₄ , J ₁ 2, J ₂ 6,8 Гц).

1-Фенілсульфоніл-1,3-бутадієн при взаємодії з хлоридами арилдіазонію і з 1-арил-3,3-диметил-1-триазенами повністю осмолнюється.

1-(п-Хлорфенілсульфоніл)-, 1-(п-бромфенілсульфоніл)-, 1-фенілсульфоніл-, 1-(п-метилфенілсульфоніл)- і 1-(п-метоксіфенілсульфоніл)-1,3-бутадієни на відміну від 1-(п-нітрофенілсульфоніл)-, 1-(м-нітрофенілсульфоніл)- і 1-(о-нітрофенілсульфоніл)-1,3-бутадієнів виявились досить реакційноздатними сполуками, які піддаються хімічним перетворенням при зберіганні, нагріванні, а також при відгонці при пониженому тиску бензолу, ацетону або ефіру з їх розчинів. В зв’язку з цим, дані арилсульфонілбутадієни вводили в реакцію без попередньої очистки, а зразу ж після їх одержання дегідрохлоруванням відповідних 1-арилсульфоніл-4-хлор-2-бутенів триетиламіном в ацетоновому розчині.

Введення в реакцію 1-арил-3,3-диметил-1-триазенів в якості альтернативних хлоридам арилдіазонію реагентів приводить до підвищення виходів продуктів хлорарилування, зменшення виходів смолоподібних речовин і продуктів реакції Зандмейєра.

Запропонована структура речовин (Ів, е, к), (ІІг, л), (ІІа, з) добре узгоджується з даними їх спектрів ЯМР ¹Н (таблиці 2, 4, 6) в яких чітко фіксуються етиленові протони, їх сигнали не накладаються на сигнали інших протонів, а проявляються як дублети при 6.377-6.88 і дублет-дублетів при 6.846-7.16. Сигнал протону групи >CHCl проявляється як дублет дублетів при 4.55-5.07 м.д.

В присутності оксиду сірки (IV) 1-арилсульфоніл-1,3-бутадієни в умовах хлорарилсульфонування ненасичених сполук [1] не вступають в реакцію як з хлоридами арилдіазонію, так і з 1-арил-3,3-диметил-1-триазенами.

Експериментальна частина

Спектри ЯМР ¹Н знімали на спектрофотометрах Varian VXR-300, Varian Gemini-400, розчинник – CDCl₃.

1-Арил-3,3-диметил-1-триазени одержували азосполученням хлоридів арилдіазонію з диметиламіном [13].

1-Арилсульфоніл-4-хлор-2-бутени і 1-арилсульфоніл-1,3-бутадієни одержували за раніше нами описаними методиками [1, 4, 5].

1-Арилсульфоніл-4-феніл-3-хлор-1-бутени (Ia,е, IIa,е, IIIa,е).

а) До розчину 0.05 моль 1-арилсульфоніл-1,3-бутадієну в 60 мл ацетону в тригорлій колбі додали 0.058 моль 1-феніл-3,3-диметил-1-триазену і 0.85 г хлориду міді (I). Температуру реакційної суміші підвищували до +30° С і при енергійному перемішуванні додавали до неї краплями 15 мл 15%-ної соляної кислоти з такою швидкістю, щоб проходило рівномірне виділення газоподібних продуктів. Температуру реакційної суміші протягом додавання розчину соляної кислоти підтримували зовнішнім охолодженням в інтервалі 28-30° С. Після закінчення реакції вміст тригорлої колби виливали в 400 мл води. Кристалічну речовину, яка при цьому виділилась, відділяли і очищали кристалізацією із суміші етанол-вода (3:1).

б) До реакційної суміші, склад якої описаний вище в досліді а, додавали замість хлориду міді (I) 2 г хлориду міді (II), а потім при енергійному перемішуванні краплями попередньо нейтралізований NaHCO₃ до рН 3-4 розчин хлориду фенілдiazонію, приготовлений із 0,05 моль аніліну, 17 мл концентрованої HCl і 3,6 г нітриту натрію. Температуру реакційної суміші протягом додавання розчину солі diaзонію підтримували в інтервалі 28-30° С. Після закінчення реакції її продукти виділяли таким же способом, як і в досліді а.

Сполуки (Iб, ж, IIб, ж, IIIб, ж) одержували аналогічно речовинам (Ia, е, IIa, е, IIIa, е) вводючи в реакцію 9.45 г 1-(п-толіл)-3,3-диметил-1-триазену.

Сполуки (Iв, г, з, к, IIв, г, з, к, IIIв, г, з, к) одержували аналогічно речовинам (Ia, е, IIa, е, IIIa, е) водючи в реакцію замість 15%-ної соляної кислоти 15 мл концентрованої HCl і відповідно 11.5 г 1-(п-хлорфеніл)-3,3-диметил-1-триазену і 14.25 г 1-(п-бромфеніл)-3,3-диметил-1-триазену.

Сульфони (Id, л, IId, л, IIId, л) одержували аналогічно речовинам (Ia, е, IIa, е, IIIa, е) вводючи в реакцію замість соляної кислоти суміш 64 мл концентрованої HCl з 14 мл H₂SO₄ і 12.15 г 1-(п-нітрофеніл)-3,3-диметил-1-триазену.

ЛІТЕРАТУРА

1. Найдан В.М., Найдан Г.Д., Дроздова С.Г., Мусиенко В.М. // ЖОХ. 1985. Т. 55. Вып. 2. С.391.
2. Найдан В.М., Смалиус В.В. // ЖОХ. 2004. Т. 74. Вып. 9. С.1495.
3. Найдан В., Найдан Г., Смалиус В. The international symposium devoted to the 100-th anniversary of academician A.V. Kirsanov. Abstracts. Kyiv, Ukraine, August 21-23, 2002. P. 112.
4. Найдан В.М., Смалиус В.В. // ЖОХ. 2001. Т. 71. Вып. 11. С.1899.
5. Найдан В.М., Смалиус В.В. // ЖОХ. 2005. Т. 75. Вып. 4. С.619.
6. Домбровский А.В. // Усп. хим. 1957. Т.26. Вып. 6. С. 695.
7. Домбровский А.В. // Реакции и методы исследования органических соединений М.: ГНТИХЛ, 1962. Т.11. С.285.
8. Рондестведт Х.С. // Органические реакции. М.: Мир, 1965. Сб.11. С. 199.
9. Rondestvedt C.S., Jr. // Organic Reactions. New York, 1976. Vol. 24. P. 225.

10. Домбровский А.В. // Усп. хим. 1984. Т.53. Вып. 10. С. 1625.

11. Гришук Б.Д., Горбовой П.М., Ганущак Н.И., Домбровский А.В. // Усп. хим. 1994. Т.63. Вып. 3. С. 269.

12. Домбровский А.В., Ганущак Н.И. ЖОХ. 1961. Т.31. Вып.6. С.1896.

13. Починок В.Я. // Триазены. Кие.: Изд. Киев. Гос. Унив., 1968. С. 16, 62, 155.

Присвячується пам'яті
професора А.В.Домбровського

УДК 547.538+542.958+547.544

В. М. Найдан, Г. Д. Найдан, С. Г. Юхимук

ВЗАЄМОДІЯ СТИРОЛУ З 1-АРИЛ-3,3-ДИМЕТИЛ-1-ТРИАЗЕНАМИ В ПРИСУТНОСТІ SO₂ І ОПТИЧНА АКТИВНІСТЬ ПРОДУКТІВ РЕАКЦІЇ

Черкаський національний університет ім. Б. Хмельницького
Україна, 18000, м. Черкаси, бульвар Шевченка, 81

Солі арилдіазонію в реакціях хлорарилсульфонування і роданоарилсульфонування стиролу можна замінити 1-арил-3,3-диметил-1-триазенами. 1-Феніл-1-хлор-2-арилсульфонілетани і 1-родано-1-феніл-2-арилсульфонілетани, що утворюються в процесі даних реакцій, володіють оптичною активністю. 1-Феніл-1-хлор-2-арилсульфонілетани і 1-родано-1-феніл-2-арилсульфонілетани мають протилежні конфігурації.

Соли арильдіазония в реакциях хлорарилсульфонирования и роданоарилсульфонирования стирола можно заменить 1-арил-3,3-диметил-1-триазенами. 1-Фенил-1-хлор-2-арилсульфонилэтаны и 1-родано-1-фенил-2-арилсульфонилэтаны, которые образуются в процессе данных реакций, обладают оптической активностью. 1-Фенил-1-хлор-2-арилсульфонилэтаны и 1-родано-1-фенил-2-арилсульфонилэтаны имеют противоположные конфигурации.

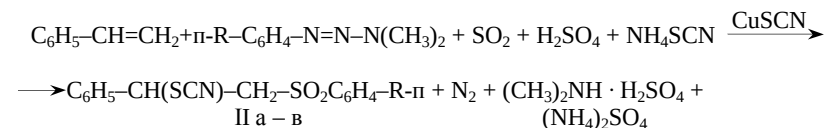
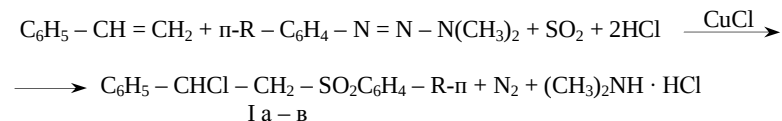
Aryldiazonium salts in reactions of chloridesulphonyling and rodanarylsulphonyling of styrene can be replaced by 1-aryl-3,3-dimethyl-1-triazena. 1-Phenyl-1-chlor-2-arylsulphonylethane, which are resulted in the process of given reactions, possess optic activity. 1-Phenyl-1-chlor-2-arylsulphonylethane and 1-rodan-1-phenyl-2-arylsulphonylethane have antipode configurations.

Ключові слова: стирол, 1-арил-3,3-диметил-1-триазени, хлорарилсульфонування, роданоарилсульфонування, сульфони, оптична активність.

Раніше [1,2] було встановлено, що стирол у водно-оцтово-ацетоновому розчині насиченому оксидом сірки (IV) в присутності хлориду міді (I) досить активно реагує з хлоридами арилдіазонію і утворює 1-феніл-1-хлор-2-арилсульфонілетани – продукти хлорарилсульфонування. Якщо взаємодію стиролу проводити з сульфатами арилдіазонію в присутності роданіду міді (I) і роданідів калію, натрію або амонію, то одержуються 1-родано-1-феніл-2-арилсульфонілетани – продукти роданоарилсульфонування [2,3].

Досліди показали, що солі арилдіазонію в реакціях хлорарилсульфонування і роданоарилсульфонування стиролу можна замінити 1-арил-3,3-диметил-1-триазенами. Для цього необхідно в реакційну

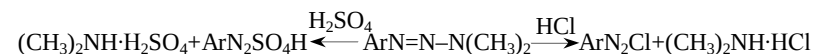
суміш, яка містить триазен, додавати розчин відповідно соляної або сірчаної кислот.



R = H(а), CH₃(б), O₂N(в)

Виходи і константи одержаних в процесі такої взаємодії сульфонів (I а-в) і (II а-в) наведені в таблицях 1 і 2.

Найбільш імовірними в протіканні даних реакцій є наступні процеси. Диметиларилтриазени спочатку взаємодіють з соляною або сірчаною кислотою, які знаходяться в реакційній суміші, і розкладаються з утворенням солей арилдіазонію і солі диметиламіну:



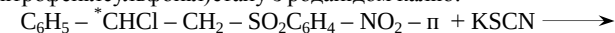
Гідросульфати арилдіазонію в подальшому вступають в реакцію обміну з роданідом амонію і перетворюються у відповідні роданіди арилдіазонію:



Хлориди арилдіазонію і роданіди арилдіазонію в присутності іонів міді (I) легко розкладаються з утворенням ароматичних радикалів [4-9]. Ароматичні радикали з оксидом сірки (IV) утворюють, як відомо [1-3,10], арилсульфонільні радикали, які потім уже реагують із стиролом.

1-Феніл-1-хлор-2-арилсульфонілетани C₆H₅-*CHCl-CH₂-SO₂Ar (I а-в) і 1-родано-1-феніл-2-арилсульфонілетани C₆H₅-*CH(SCN)-CH₂-SO₂Ar (II а-в) містять асиметричний атом вуглецю і володіють оптичною активністю. В таблицях I і II для даних сульфонів наведені значення питомого повертання площини поляризації світла і знак такого повертання.

Сульфони (I а – в) і (II а – в), як показали наші дослідження (табл.1,2), мають протилежні знаки повертання площини поляризації світла. Такий самий знак повертання має також сульфон (II в) одержаний взаємодією 1-хлор-1-феніл-2-(п-нітрофенілсульфоніл)етану з роданідом калію:



Враховуючи, що нуклеофільне заміщення атома хлору на роданогрупу в даній реакції буде відбуватися за механізмом S_N2 і тому

повинно проходити із зміною конфігурації, можна стверджувати, що 1-хлор-1-феніл-2-арилсульфонілетани (I а – в) і 1-родано-1-феніл-2-арилсульфонілетани (II а -в) мають протилежні конфігурації.

Таблиця 1

Константи, виходи, дані елементного аналізу 1-феніл-1-хлор-2-арилсульфонілетанів $C_6H_5-CHCl-CH_2-SO_2Ar$ (I а-в)

№	R	Вихід, %	T _{пл.} , °C	$[\alpha]_D^{20}$	Знайде-но S, %	Формула	Вирахувано S, %
Ia	H	72	88 - 89	-36.1	12.68, 12.20	$C_{14}H_{13}ClO_2S$	12.63
Iб	CH ₃	74	74 - 75	-17.5	12.33, 11.94	$C_{15}H_{15}ClO_2S$	12.03
Iв	O ₂ N	75	131-132	-27.8	10.71, 10.98	$C_{14}H_{12}ClNO_4S$	10.88

Таблиця 2

Константи, виходи, дані елементного аналізу 1-родано-1-феніл-2-арилсульфонілетанів $C_6H_5-CH(SCN)-CH_2-SO_2Ar$ (II а-в)

№	R	Вихід, %	T _{пл.} , °C	$[\alpha]_D^{20}$	Знайде-но S, %	Формула	Вирахувано S, %
IIa	H	55	113-114	+38.2	4.59, 4.71	$C_{15}H_{13}NO_2S_2$	4.62
IIб	CH ₃	63	117-118	+16.9	4.60, 4.28	$C_{16}H_{15}NO_2S_2$	4.41
IIв	O ₂ N	59	145-146	+25.4	7.98, 8.12	$C_{15}H_{12}N_2O_4S_2$	8.04

Експериментальна частина

1-Арил-3,3-диметил-1-триазени одержували азосполученням хлоридів арилдіазонію з диметиламіном [11].

Значення величини кута повертання площини поляризації світла α для 4%-них спиртово-ацетонових розчинів сульфонів (I а-в) і (II а-в) вимірювали поляриметром СМ-3.

1-Феніл-1-хлор-2-арилсульфонілетани (I а, б). В тригорлу колбу поміщали 20 мл ацетону, 20 мл льодяної оцтової кислоти і 9.4 мл 15%-ної соляної кислоти. Одержану суміш охолоджували до – 16 °С – 18 °С і насичували оксидом сірки (IV), який одержували взаємодією 32 г безводного сульфиту натрію з концентрованою сірчаною кислотою. Після насичення в реакційну колбу додавали розчин 1 г хлориду міді (II) в 2.5 мл води і 7.5 мл стиrolу. Температуру реакційної суміші підвищували до + 5 °С і додавали до неї краплями розчин 0.025 моль відповідного арилдиметилтриазену в 5 мл ацетону. Після додавання розчину триазену суміш перемішували до повного зупинення виділення із неї газоподібних продуктів, а потім виливали в 150 мл води. Речовину, що виділилась, очищали кристалізацією із суміші оцтова кислота – вода, 1:1.

1-Феніл-1-хлор-2-(п-нітрофенілсульфоніл)етан (I в). Одержували аналогічно вище описаному сульфону з тією різницею, що в реакційну колбу замість 15%-ної соляної кислоти додавали суміш 8 мл концентрованої соляної кислоти з 2.8 мл концентрованої сірчаної кислоти.

1-Родано-1-феніл-2-арилсульфонілетани (II а, б).

В тригорлу колбу поміщали 15мл ацетону, 15мл льодяної оцтової кислоти, 0.6г роданіду міді (I) і розчин 4г роданіду амонію в 10мл води. Вміст колби насичували оксидом сірки (IV) так як і в попередньому досліді. Після насичення в реакційну колбу додали спочатку 5мл стиrolу, а потім, після підвищення температури до 0 °С, – розчин 0.025моль відповідного триазену в 5мл ацетону.

Виділення і очищення речовин (II а, б) проводили так як і сульфонів (I а, б).

1-Родано-1-феніл-2-(п-нітрофенілсульфоніл)етан (II в) одержували аналогічно вище описаним сульфонам (II а, б) з тією різницею, що в реакційну колбу для насичення оксидом сірки (IV), замість води додавали 20мл 70%-ної сірчаної кислоти.

Взаємодія 1-феніл-1-хлор-2-(п-нітрофенілсульфоніл)етану з роданідом калію. 1г (0.003 моль) 1-феніл-1-хлор-2-(п-нітрофенілсульфоніл)етану, 0.6 г (0.006 моль) роданіду калію, 5 мл етанолу і 5 мл ацетону нагрівали на водяній бані протягом 2 годин. Після цього реакційну суміш охолодили і вилили в 30 мл води. Кристали, що виділились, відділили і очистили кристалізацією із суміші оцтова кислота – вода, 1:1. Отримали 0.45 г (43%) продукту з т. пл. 145 – 146 °С. Проба змішування отриманої речовини із сульфоном (II в), одержаного роданоарилсульфонуванням, депресії температури плавлення не показала. Питоме обертання спиртово-ацетонового розчину одержаної речовини: $[\alpha]_D^{20} = + 26.1^0$

ЛІТЕРАТУРА

- Найдан В.М., Найдан Г.Д., Литвин Г.В.// ЖОрХ. 1978. Т.14. Вып. 12. С.2622.
- Найдан В.М., Найдан Г.Д.// ЖОХ. 1980. Т. 50. Вып. 11. С. 2611
- Найдан В.М., Найдан Г.Д., Домбровский А.В.// ЖОХ. 1979. Т. 49. Вып. 8. С. 1829.
- Домбровский А.В.// Усп. хим. 1957. Т. 26. Вып. 6. С. 695.
- Домбровский А.В. Реакции и методы исследования органических соединений. М.: ГНТИХЛ, 1962.Т. 11. С. 285.
- Рондестведт Х. С. Органические реакции. М.: Мир, 1965.Сб. 11. С.199.
- Rondestvedt C. S., Jr. Organic Reactions. New York, 1976. Vol.24. P.225.
- Домбровский А.В.//Усп. хим. 1984. Т. 53. Вып.10. С. 1625.
- Гришук Б.Д., Горбовой П.М., Ганущак Н.И., Домбровский А.В.//Усп. хим. 1994. Т. 63. Вып.3. С. 269.
- Вейганд – Хильгетаг. Методы эксперимента в органической химии. М.: Химия, 1969. С. 601.
- Починок В.Я.//Триазены. К.: Изд. Киев. гос. универ., 1968. С. 16,62,155.

Присвячується пам'яті
професора А. В. Домбровського

УДК 547.558.1'547.241+547.297

В.М.Листван, В.В.Листван, А.М.Шекель

АЛКІЛІДЕНФОСФОРАНИ: СИНТЕЗ, РЕАКЦІЙНА ЗДАТНІСТЬ, ПРЕПАРАТИВНІ МОЖЛИВОСТІ

Житомирський державний педагогічний університет ім. І. Франка.
100008. Житомир, вул. Бердичівська, 40

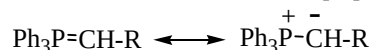
Узагальнені і систематизовані дані синтезу, реакційної здатності і препаративних можливостей алкіліденфосфоранів.

Обобщены и систематизированы данные синтеза, реакционной способности и препаративных возможностей алкилиденфосфоранов.

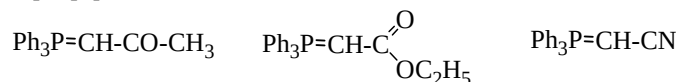
There are generalized and systematized data of the synthesis, of the reactionary reach and of the preparatory facilities alkilidenphosphoranes.

Фосфонієві солі та алкіліденфосфорани (фосфоріліди), їх синтез, вивчення реакційної здатності, реакція Віттіга – це був другий напрямок (після реакцій галогенарилування ненасичених сполук солями діазонію) у науковій діяльності професора А.В.Домбровського, започаткований ним у Чернівецькому університеті в 60-х роках минулого століття. З цієї теми під керівництвом А.В.Домбровського було виконано цілу низку кандидатських і одну докторську дисертацію.

Алкіліденфосфорани (інакше фосфоріліди, фосфінметилени) – сполуки з подвійним зв'язком P=C, значною мірою поляризованим, $R_3P=CR_1R_2$ – досить цікавий і реакційноздатний клас фосфорорганічних сполук [1]. Практичне значення мають майже виключно похідні трифенілфосфіну.



Алкіліденфосфорани, в яких R = Alk або Ar, дуже реакційноздатні сполуки, чутливі до дії вологи та кисню повітря. Їх не виділяють у чистому вигляді, а проводять реакції in situ у безводних розчинниках і часто в інертній атмосфері. Якщо ж з ілідним атомом Карбону сполучені електроноакцепторні групи (кетонні, естерові та ін.), які відтягують на себе електрони з ілідного атома Карбону, то це призводить до деякого зниження нуклеофільності і реакційної здатності цих сполук. При цьому значно зростає стабільність речовин і їх можна виділяти та зберігати у звичайних умовах. Деякі з них продаються фірмами як хімреактиви. Приклади стабільних фосфорілідів:



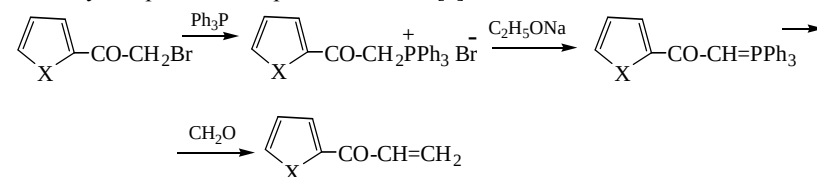
А.В.Домбровським синтезувались і досліджувались переважно ароїлметилентрифенілфосфорани (АМТФ). Перші з них були отримані на основі бромованих ацетофенонів, які легко реагують з трифенілфосфіном з утворенням фосонієвих солей. Останні при дії основ (в перших роботах застосовувались алкоголяти) відщеплюють HBr і дають відповідні АМТФ [2,3]



Отримані АМТФ **1** при нагріванні з формальдегідом (чи параформом) вступають в реакцію Віттіга з утворенням арилвінілкетонів [3,4], а з ароматичними альдегідами дають халкони [5].

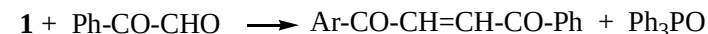


Гетероциклічні арилметилкетони (2-ацетилфуран і 2-ацетилтіофен) через бромпохідні були перетворені у відповідні АМТФ і далі за реакцією Віттіга у гетероциклічні арилвінілкетони [6].



Були теж отримані солі і фосфорани з іншими гетероциклами (бензофуран, бензодіоксан) і з конденсованими поліциклами [7-9], а також неконденсованими багатоядерними фрагментами [10,11].

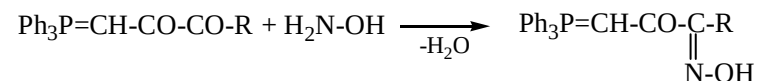
Було з'ясовано, що реакція Віттіга АМТФ з фенілглюксалем відбувається при кімнатній температурі [11,12]. Утворюються при цьому діаріолетени.



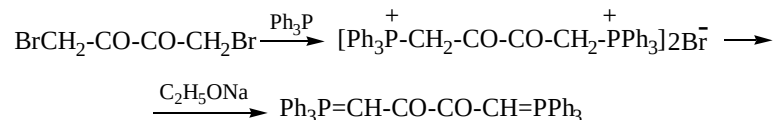
На основі бромованого діацетилю та інших дикетонів Домбровським з співробітниками отримані дикетоалкіліденфосфорани [13-15].



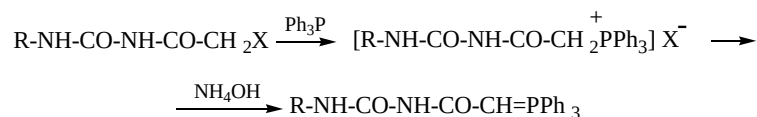
Останні реагують з гідроксиламіном за участю тільки однієї кетонної групи [16]. Зрозуміло, що активнішою є більш віддалена від ілідного атома Карбону група C=O.



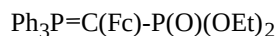
Ди(бромометил)кетони реагують з 2 моль трифенілфосфіну з утворенням біс-фосфонієвих солей і далі біс-ілідів [9,15,17]. Так, дибромований діацетил за кімнатної температури реагує з трифенілфосфіном по атому Оксигену з утворенням енол-фосфонієвої солі, однак при нагріванні утворюється С-фосфонієва сіль, з якої при дії основ добувають біс-ілід.



Синтезовано карбамідні фосфонієві солі та іліди, на основі яких можна отримувати фізіологічно активні сполуки [18,19].

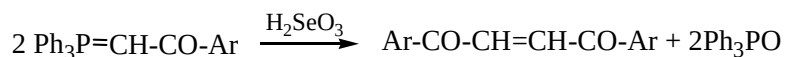


Боев і Домбровський [20] отримали фероценовмісний алкіліденфосфоран, стабілізований фосфоною групою, який за реакцією Віттіга дає фероценовмісні діетилфосфонати.



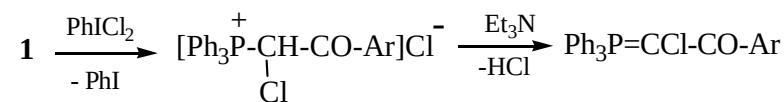
Взаємодія алкіліденфосфоранів з альдегідами з утворенням ненасичених сполук з С=С зв'язком (реакція Віттіга) – найвідоміший напрямок використання цих сполук, завдяки якому вони і стали широко відомими. Однак, як виявилось пізніше, ці речовини можуть вступати в різноманітні хімічні реакції. Нерідко ці перетворення фосфорілідів призводять до утворення речовин інших класів і можуть слугувати препаративними способами отримання останніх. А.В.Домбровським і співробітниками вивчалось галогенування, ціанування, алкілювання, ацилювання та деякі інші реакції ілідів, головним чином АМТФ. Була використана методика визначення активних атомів Гідрогену у фосфонієвих солях і алкіліденфосфоранах з допомогою метилмагнійїодиду [21]. Дією на АМТФ фероценілсульфоназиду отримані фероценілзаміщені триазили [22].

Окиснення АМТФ селенітною кислотою призводить до утворення діарілетенів [23-25]. Очевидно, спочатку йде окиснення молекули АМТФ до арилглюксало, який далі вступає в реакцію Віттіга з іншою молекулою АМТФ.

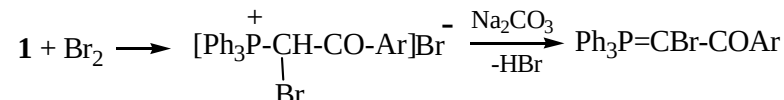


А.В.Домбровським зі співробітниками розроблялись методики галогенування фосфоранів, головним чином, АМТФ. Хлорування зручно

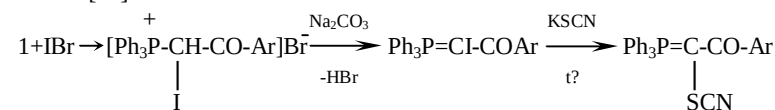
проводити дією феніліодонійхлориду [7,26,27]. Реакцію краще вести у присутності триетиламіну для зв'язування НСІ. У такому випадку продуктами є хлоровані фосфорани.



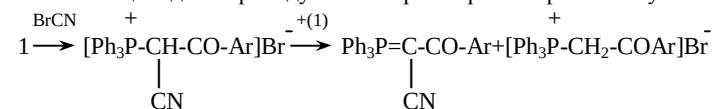
При дії бромометил на АМТФ у ССІ₄ в осад випадають бромовані фосфоній броміди, які можна перетворювати на бромозаміщені алкіліденфосфорани наступною обробкою лугом [7,8,18,19,28].



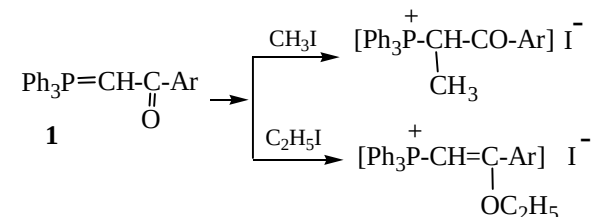
Іодбромід діє на фосфоріліди як іодуючий засіб; електронегативний атом Бром переходить в аніон. Утворюються іодовані фосфоній броміди, які дією основ можна перетворювати в іодовані фосфорани [18,27,29]. В останніх атоми Іоду можна замінювати на тіоціанатну групу, нагріваючи їх з КSCN [29].



Подібно до іодброміду діє на фосфорани BrCN: ціан-група приєднується до ілідного атома Карбону, атом Бром переходить в аніонний стан. Реакція йде з переілюдуванням при нагріванні реагентів у бензені [30].

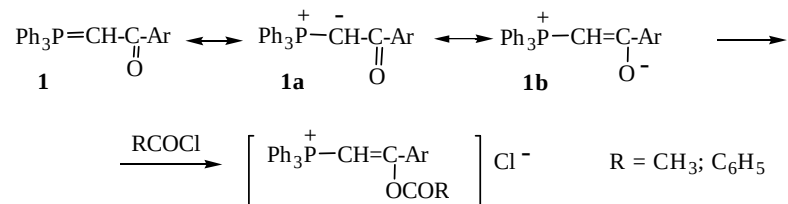


Взаємодією АМТФ з хлорангідридами оксигідроксамових кислот отримані похідні ізоксазолів [31-33]. Описано арилювання фосфоранів солями дифенілпірилію [34]. Досліджувалась також реакція алкілювання. В роботі [35] показано, що взаємодія АМТФ з метиліодидом відбувається по ілідному атому Карбону (С-алкілювання), а у випадку етиліодиду реакція йде з переносом реакційного центра на атом Оксигену (О-алкілювання).

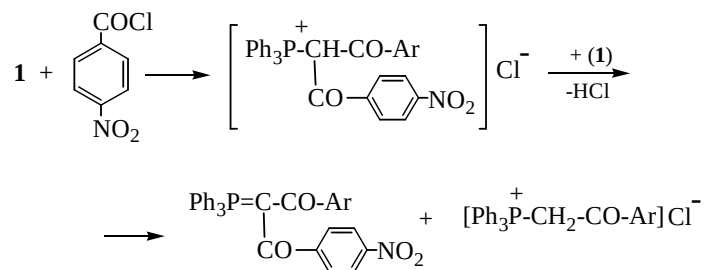


Подібні результати С-метилування і О-етилування отримані на прикладах інших АМТФ [7,8,36], хоча незрозумілою є така різка відмінність у напрямку реакцій метиліодиду і етиліодиду.

Значно цікавішою і безумовно важливішою є реакція ацилювання фосфорілідів. Приділив їй певну увагу в своїх дослідженнях і А.В.Домбровський. Уже в першій його зі співробітниками [37] роботі стосовно ацилювання було показано, що ацетилхлорид і бензоїлхлорид реагують з АМТФ з переносом реакційного центра з ілідного атома С на карбонільний Оксиген у відповідності зі структурою 1b. Утворюються О-ацильовані фосфонієві солі.

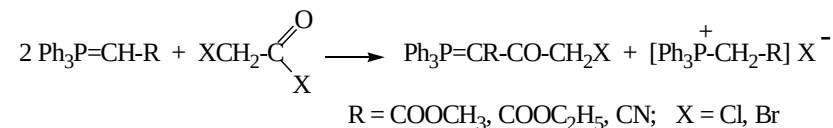


Однак значно активніший п-нітробензоїлхлорид при нагріванні дає продукти С-ацилювання (з переілюванням) [37].

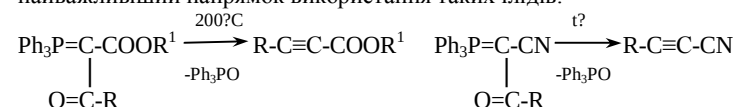


Пізніше було підтверджено утворення О-ацильованих продуктів при взаємодії інших 2-оксоалкіліденфосфоранів з бензоїлхлоридом, ацетилхлоридом та іншими аліфатичними хлорангідридами і С-ацилювання при дії п-нітробензоїлхлориду, хлорангідридів коричної та фуранкарбонової кислот [8,27,38]. Одержання продуктів С-ацилювання можна пояснити тим, що О-ацильовані фосфонієві солі, які, можливо, в усіх випадках є початковими продуктами реакції, далі самі виступають у ролі ацилюючих реагентів по відношенню до інших молекул фосфоранів [39]. Таким чином О-ацилювання є оборотним, в той час як С-ацилювання – процес необоротний.

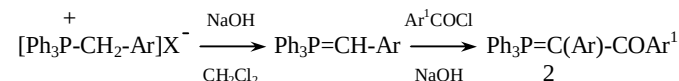
Простіше ведуть себе в цій реакції алкіліденфосфорани, що не містять кетонної групи, наприклад, алкоксикарбоніл- чи ціанметилентрифенілфосфоран. Однозначно йде С-ацилювання (з переілюванням). Так діють теж галогенангідриди галогеноцтових кислот (хлорацетилхлорид, бромацетилбромід, трихлорацетилхлорид) [40].



Низку ацильованих алкоксикарбонілметиленфосфоранів отримано з застосуванням інших хлорангідридів [41]. При нагріванні таких ілідів можлива внутрішньомолекулярна реакція Віттіга з утворенням естерів ацетиленкарбонових кислот [42]. Взагалі термоліз ацильованих ілідів веде до утворення ацетиленових похідних: кетонів, естерів, нітрilів, і це – найважливіший напрямок використання таких ілідів.

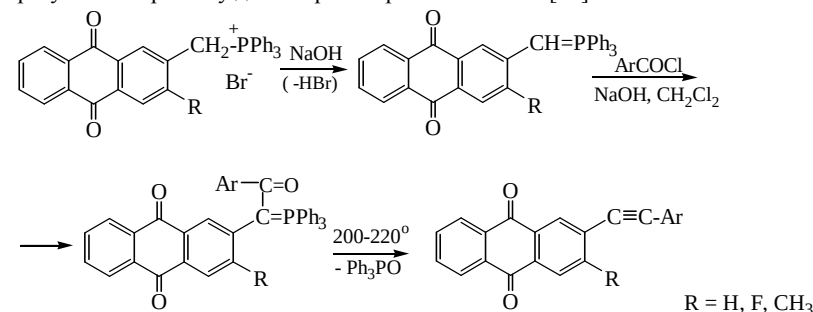


Започатковані разом з А.В.Домбровським дослідження реакцій фосфорілідів з ацилхлоридами були нами продовжені в Житомирському педагогічному університеті. Зокрема, була розроблена методика ацилювання нестабільних арилметиленфосфоранів у двофазній системі $\text{CH}_2\text{Cl}_2/50\% \text{NaOH}$ [43-45].

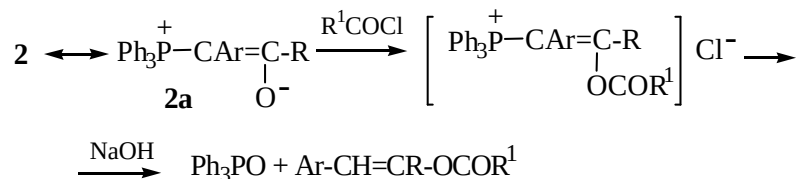


Така методика набагато спрощує умови проведення синтезів, оскільки виключає необхідність використання таких реагентів як бутиллітій чи феніллітій для переведення фосфонієвих солей в арилметиленфосфорани. Відпадає теж необхідність використовувати абсолютні розчинники та інертну атмосферу. Стають доступнішими іліди **2**, які можуть слугувати надалі напівпродуктами для одержання діарилетинів (термоліз) [45-48]. Останні ж, як відомо [49], складають помітну групу серед органічних люмінофорів.

В умовах міжфазного каталізу проацильовані антрахінонілметиленфосфорани. Одержані ацильовані фосфорани в результаті термолізу дають арилантрахінонілетини [50].



Подальші дослідження реакцій фосфорилідів з ацилхлоридами у двофазній системі призвели до розробки нового методу синтезу енолестерів [51-54]. Як було з'ясовано, при застосуванні значного надлишку ацилхлориду (2.5-3 моль на 1 моль фосфонієвої солі) в умовах міжфазного каталізу реакція ацилювання йде глибше. Фосфорани 2, що спочатку утворюються і в цих умовах, піддаються повторному ацилюванню, але з перенесенням реакційного центру на атом Оксигену (формула 2а). О-ацильовані фосфонієві солі, що при цьому утворюються, при дії лугу розщеплюються по зв'язку Р-С з утворенням естерів енолів.



Вже з наведених тут прикладів видно, що реакції алкіліденфосфоранів з ацилхлоридами можуть іти в різних напрямках залежно від природи як фосфорана, так і ацилхлориду. Враховуючи теж літературні дані, можна зробити висновок, що ці реакції нерідко призводять до утворення цікавих органічних сполук різних класів і можуть стати препаративними методами їх одержання. Цим реакціям присвячений наш спеціальний літературний огляд в "Успехах химии" [55].

ЛІТЕРАТУРА

1. Колодяжный О.И. Химия илидов фосфора. Киев: Наукова думка, 1994. 559с.
2. Домбровский А.В., Шевчук М.И. Ароилметилентрифенилфосфораны. //ЖОХ.- 1963.- Т.33, №6.- С.1263-1268.
3. Домбровский А.В., Шевчук М.И. Получение изопропениларилкетонів по реакции Виттига. //ЖОХ.- 1964.- Т.34, №7.- С.1473-1475.
4. Домбровский А.В., Шевчук М.И. Получение виниларилкетонів по реакции Виттига. //ЖОХ.- 1964.- Т.34, №1.- С.192-195.
5. Толочко А.Ф., Шевчук М.И., Домбровский А.В. Получение замещенных халконов реакцией фосфор-карбонилолефинирования. //ЖОрХ.- 1972.- Т.8, №11.- С.2397-2402.
6. Шевчук М.И., Домбровский А.В. Получение 2-винилфурил- и 2-винилтиенилкетонів. //ЖОХ.- 1964.- Т.34, №5.- С.916-919.
7. Шевчук М.И., Антонюк А.С., Домбровский А.В. Синтез фосфоранов, содержащих бензофурановые циклы. //ЖОХ.- 1969.- Т.39, №4.- С.860-869.
8. Антонюк А.С., Шевчук М.И., Домбровский А.В. Фосфониевые соли и фосфораны с 6-карбобензодиксановым алкилиденовым радикалом. //ЖОХ.- 1972.- Т.42, №8.- С.1706-1714.
9. Антонюк А.С., Домбровский А.В. Синтез фосфониевых солей и фосфоранов, содержащих в алкилиденовой части молекулы конденсированные и гетероциклические ядра. //ЖОХ.- 1983.- Т.53, №8.- С.1746-1751.
10. Волинская Е.М., Шевчук М.И., Домбровский А.В. Монофосфониевые соли и монофосфораны на основе 4,4'-диацетилдифенила и его производных. //ЖОХ.- 1972.- Т.42, №5.- С.986-992.
11. Волинская Е.М., Шевчук М.И., Домбровский А.В. Непредельные моно- и поликетоны с многоядерными неконденсированными ароматическими радикалами. //ЖОХ.- 1973.- Т.43, №5.- С.1053-1058.
12. Шевчук М.И., Толочко А.Ф., Вайсберг М.С., Домбровский А.В. Реакция ароилметилентрифенилфосфоранов с фенилглиоксалем. //ЖОрХ.- 1969.- Т.5, №3.- С.523-529.
13. Шевчук М.И., Халатурник М.В., Домбровский А.В. Ароилкарбометилфосфонийбромиды и ароилкарбометилентрифенилфосфораны. //ЖОХ.- 1971.- Т.41, №10.- С.2146-2150.
14. Шевчук М.И., Халатурник М.В., Домбровский А.В. К механизму образования фосфониевых солей. //ЖОХ.- 1973.- Т.43, №4.- С.758-763.
15. Шевчук М.И., Кушнир В.Н., Домбровский В.А., Халатурник М.В., Домбровский А.В. Моно- и бисфосфинометилены на основе диацетила. //ЖОХ.- 1975.- Т.45, №6.- С.1228-1232.
16. Халатурник М.В., Шевчук М.И., Домбровский А.В. Ароилкарбоалкилен-γ-оксимтрифенилфосфораны. //ЖОХ.- 1972.- Т.42, №5.- С.992-996.
17. Домбровский В.А., Шевчук М.И., Домбровский А.В. п-Терефталойл-бис-метилентрифенилфосфоран на основе п-диацетилбензола. //ЖОХ.- 1964.- Т.34, №12.- С.3741-3743.
18. Кушнир В.Н., Шевчук М.И., Домбровский А.В. Соли и илиды фосфония на основе хлорацетилмочевины. //ЖОХ.- 1977.- Т.41, №8.- С.1715-1721.
19. Кушнир В.Н., Шевчук М.И., Домбровский А.В., Палий Г.К., Волянский Ю.Л., Тищенко Е.И. //Хим.-фармац. ж.- 1977.- Т.11, №1.- С.51-57.
20. Боев В.И., Домбровский А.В. Синтез и свойства ферроценил-(диэтилфосфио)-фосфонийида. //ЖОХ.- 1983.- Т.53, №3.- С.594-598.
21. Домбровский А.В., Листван В.Н. Определение активного водорода в фосфониевых солях и некоторых фосфоранах по Терентьеву. //ЖОХ.- 1967.- Т.37, №10.- С.2273-2276.

22. Боев В.И., Кушнир В.Н., Шевчук М.И., Домбровский А.В. Синтез и свойства триазолов, содержащих ферrocенильное ядро. //ХГС.- 1980.- №5.- С.701-704.
23. Шевчук М.И., Толочко А.Ф., Домбровский А.В. Окисление фосфоранов селенистой кислотой – новый способ синтеза олефинов. //ЖОрХ.- 1971.- Т.7, №8.- С.1692-1696.
24. Шевчук М.И., Лысенко В.П., Волынская Е.М., Домбровский А.В. Окисление моно- и бис-оксофосфоранов селенистой кислотой. //ЖОрХ.- 1976.- Т.12, №3.- С.626-633.
25. Антонюк А.С., Домбровский А.В. Получение диарилэтиленов с конденсированными ароматическими системами. //Изв. вузов. Химия и хим. технология.- 1984.- Т.27, №9.- С.1025-1027.
26. Шевчук М.И., Григоренко А.А., Домбровский А.В., Шпак С.Т. Ароилхлорметилентрифенилфосфораны. //Химия органических соединений фосфора.- Ленинград: Наука, 1967. С.14-17.
27. Шевчук М.И., Волынская Е.М., Домбровский А.В. Ацилалкилентрифенилфосфораны. //ЖОХ.- 1970.- Т.40, №1.- С.48-57.
28. Григоренко А.А., Шевчук М.И., Домбровский А.В. Бромпроизводные ароилметилентрифенилфосфоранов. //ЖОХ.- 1965.- Т.35, №7.- С.1227-1230.
29. Григоренко А.А., Шевчук М.И., Домбровский А.В. Ароилдодметилтрифенилфосфонийбромиды, ароилдодметил- и ароилроданметилентрифенилфосфораны. //ЖОХ.- 1966.- Т.36, №6.- С.1121-1124.
30. Шевчук М.И., Григоренко А.А., Домбровский А.В. Синтез α -цианароилметилентрифенилфосфоранов. //ЖОХ.- 1965.- Т.35, №11.- С.2216-2220.
31. Шевчук М.И., Шпак С.Т., Домбровский А.В. Получение изоксазолов реакцией 2-оксоароилфосфоранов с хлорангидридами оксигидроксамовых кислот. //ЖОХ.- 1975.- Т.45, №12.- С.2609-2614.
32. Шевчук М.И., Толочко А.Ф., Бальон М.Г., Халатурник М.В. 3,5-Диацелизоксазолы. //ЖОрХ.- 1978.- Т.14, №9.- С.2003-2006.
33. Братенко М.К., Дейнека С.Е., Проданчук Н.Г., Шевчук М.И., Патратий В.К. Синтез и противомикробная активность фурансодержащих изоксазолов, триазолов и дикетонов. //Хим.-фарм. ж.- 1991.- Т.25, №9.- С.43-45.
34. Боев В.И., Домбровский А.В. Реакции ароилметилентрифенилфосфорилидов с солями 2,6-дифенилпирилия. //ЖОХ.- 1980.- Т.50, №7.- С.1473-1477.
35. Григоренко А.А., Шевчук М.И., Домбровский А.В. Реакции ароилметилентрифенилфосфоранов с алкилиодидами. //ЖОХ.- 1966.- Т.36, №3.- С.506-512.
36. Ягодинец П.И., Скрипская О.В., Проданчук Н.Г., Чернюк И.Н. Синтез и противомикробная активность фосфониевых и аммониевых производных кумаринов. //Хим.- фарм. ж.- 1992.- Т.26, №5.- С.59-61.
37. Домбровский А.В., Листван В.Н. Григоренко А.А., Шевчук М.И. Реакции ароилметилентрифенилфосфоранов с хлорангидридами кислот. // ЖОХ.-1966.- Т.36, № 8.- С.1421-1424.
38. Шевчук М.И., Волынская Е.М., Домбровский А.В. Синтез и изучение реакционной способности моно- и бис-кетофосфоранов, содержащих многоядерные неконденсированные радикалы. //ЖОХ.-1973.- Т.43, № 5.- С.1047-1050.
39. Листван В.Н., Домбровский А.В. К реакции ароилметилентрифенилфосфоранов с хлорангидридами кислот.// ЖОХ.-1969.- Т.39, № 1.- С.185-188.
40. Листван В.Н., Домбровский А.В. Реакция карбалкокси- и цианметилентрифенилфосфоранов с галогенангидридами галогенуксусных кислот. Синтез фосфоран-фосфониевых солей и бис-фосфоранов. // ЖОХ.-1968.- Т.38, № 8.- С.601-605.
41. Шевчук М.И., Толочко А.Ф., Домбровский А.В. Замещенные карбалкоксиметилентрифенилфосфораны. //ЖОХ.-1970.- Т.40, № 1.- С.37-66.
42. Markl G. Synthese von α,β -Acetylcyclohexanone durch innermolekulare Wittig-Reaction. //Chem.Ber.- 1961.- Bd.94, №11.- S.3005-3010.
43. Листван В.Н., Стасюк А.П., Блощук Л.Н. Реакции нестабильных илидов с ацилирующими агентами в двухфазной системе. // Новые методические принципы в органическом синтезе. IV Всесоюзный симпозиум по органическому синтезу. Тезисы докладов. М., 1984. С.69-70.
44. Листван В.Н. Ацилирование арилметилентрифенилфосфоранов хлорангидридами кислот в условиях межфазного катализа. //Журн.Всес.хим.общества им. Менделеева.- 1985.- Т.30, № 2.- С.233.
45. Листван В.Н., Стасюк А.П., Курган Л.Н. Взаимодействие фосфорилидов с ацилирующими средствами в двухфазной системе. // ЖОХ.-1987.- Т.57, № 7.- С.1534-1540.
46. Akiyama S., Nakasuji K., Nakagawa M. Linear conjugated systems bearing aromatic terminal groups. The synthesis of some diarylacetylenes.// Bull.Chem.Soc.Japan.- 1971.- V. 44, N 8.- P.2231-2236.
47. Listvan V.M. Phosphonium salts and ylids in the synthesis of diarylethenes, diarylacetylenes, and another luminophores.// Международная конференция «Физика и химия органических люминофоров` 95». Тезисы докладов. Харьков, 1995. С.148.
48. Listvan V.M. Phosphonium salts and ylides in diarylethylenes and diarylacetylenes synthesis.// Functional Materials.- 1996.- V.3, N 4.- P.496-501.
49. Красовицкий Б.М., Болотин Б.М. Органические люминофоры. М.: Химия, 1984. 335с.
50. Листван В.Н., Стасюк А.П., Корнилов М.Ю., Комаров И.В. Ацилирование антрахинониметиленфосфоранов в двухфазной системе. Синтез арилэтилантрахинонов. // ЖОХ.-1990.- Т.60, № 4.- С.804-807.
51. Листван В.Н., Стасюк А.П., Болух А.Н. Ацилирование ароилметилентрифенилфосфоранов в двухфазной системе. Новый синтез сложных эфиров енолов. // ЖОрХ.-1989.- Т.25, № 2.- С.435-436.

52. Листван В.Н., Стасюк А.П., Корнилов М.Ю., Комаров И.В. Синтез сложных эфиров енолов из фосфорилидов и ацилхлоридов в двухфазной системе. // ЖОрХ.-1991.- Т.27, № 11.- С.2441-2445.
53. Листван В.М., Листван В.В., Бойчук С.П. Реакція арилідентрифенілфосфоранів з фуроїлхлоридом у двофазній системі – синтез енолестерів. //XIX Українська конференція з органічної хімії. Тези доповідей. Львів, 2001. С.223.
54. Listvan V.V., Listvan V.M., Shekel A.M. O-acylation of 2-oxoalkyidenephosphoranes with chloroformates. Enolcarbonates and enolcarbamates. //The International symposium devoted to the 100-th anniversary of academician A.V.Kirsanov. Abstracts. Kyiv, Ukraine, August 21-23, 2002. P.107.
55. В.Н.Листван, В.В.Листван. Фосфорилиды и ацилхлориды: направления реакций и препаративные возможности. //Успехи химии.- 2003. Т.72. Вып. 8. С.787.

УДК 547.466:615:412.5

Я.Г.Бальон, О.В.Сімуров

ДЕЯКІ ДОСЯГНЕННЯ У СИНТЕЗІ ТИРЕОЇДНИХ ГОРМОНІВ

Інститут ендокринології та обміну речовин АМН України ім.
В.П.Комісаренка
м. Київ, вул.. Вишгородська, 69

В огляді літератури розглядаються методи одержання синтетичних тиреоїдних гормонів, їх біологічна роль, сфера застосування при різних патологіях щитовидної залози.

В обзоре литературы рассматриваются методы получения синтетических тиреоидных гормонов, их биологическая роль, область применения при различных патологиях щитовидной железы.

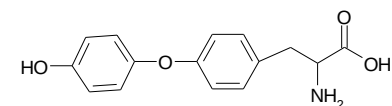
In the review of the literature, methods of obtaining synthetic thyroid hormones, their biological role, and a scope of use are considered in various thyroid disorders.

Ключові слова: Синтез, тирозин, тиронін, тироксин, трийодтиронін, трийодтирооцтова кислота, щитовидна залоза.

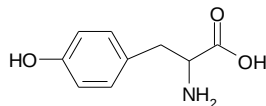
Тиреоїдні гормони - природні йодовмісні сполуки, що виробляються щитоподібною залозою (ЩЗ). Про існування таких речовин було відомо понад сто років тому. Бауман в 1896 р. і Глей та Бурсе в 1900 р. шляхом кислотного та лужного гідролізу тканини ЩЗ одержали речовину "йодтиронин" з вмістом йоду до 75% [1]. В 1914 р. Кендалло вдалось виділити із лужного гідролізату тканини ЩЗ індивідуальну речовину, яку назвав тироксином, але приписав їй неправильну структуру йодпохідного індолу [1, 2]. Пізніше в 1926-1927 рр. хімічну будову тироксину встановили Харингтон і Баргер [3,4].

Ще один гормон, названий трийодтиронином, був виділений із крові людини і ЩЗ бичка в 1951-1953 рр. двома групами дослідників [5-8], які не тільки встановили його будову, але й здійснили його синтез.

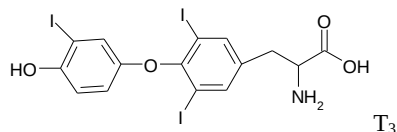
За своєю будовою трийодтиронин (Т3) і тироксин (Т4) є три- і тетрайодпохідними амінокислоти тироніну,



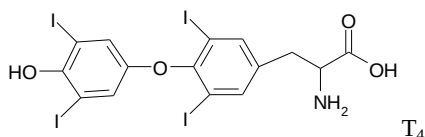
що в природі не зустрічається, а в підсумку є похідними поширеної в природі амінокислоти тирозину:



Останню отримують у великих кількостях при гідролізі відходів на м'ясокомбінатах, що містять кератин.



Трийодтиронин: 2-аміно-3-(3,5-дйод-4-(3'-йод-4'-гідроксифенокси) феніл) пропіонова кислота.



Тироксин: 2-аміно-3-(3,5-дйод-4-(3,5дйод-4-гідроксифенокси) феніл) пропіонова кислота.

T3 і T4 - це білі з жовто-брунатним відтінком кристалічні речовини без запаху, практично не розчинні в більшості органічних розчинників, розчинні в лужних та кислих розчинах. Вони є оптично-активними сполуками, оскільки містять асиметричний атом вуглецю і можуть існувати у вигляді двох оптичних антиподів ліво- та правообертаючих, а також рацематів (L-, D- і LD-форми). Природні T3 і T4 являють собою L -форми [9] . Вони мають ту ж конфігурацію, що і L -тирозин. T3 і T4 у вигляді L-форми в десятки разів активніші, ніж D-форми.

T3 і T4 – найважливіші гормони, що виробляються ЩЗ і відіграють велику роль у життєдіяльності організму людини і тварин. Вони регулюють енергетичні процеси, стимулюють ріст і диференціацію тканин, впливають на функціональний стан нервової і серцево-судинної систем, печінки, нирок та інших органів, посилюють споживання кисню тканинами.

Біосинтез тиреоїдних гормонів у ЩЗ починається з насиченням її неорганічними йодидами, які надходять з крові, і регулюється гормоном тиреотропіном. Під дією ферменту пероксидази йодиди окислюються до йоду, який йодує тирозин до 3-йод та 3,5-дйодпохідних. Останні взаємодіють між собою, утворюючи T3 і T4, які ще зв'язані з тиреоглобуліном, протеоліз яких призводить до отримання вільних

тиреоїдних гормонів, які поступають в кров. Синтез T4 із 3,5-дйодтирозиу був підтверджений *in vitro* - при окисленні 3,5-дйодтирозиу киснем повітря в присутності каталізатору оксиду марганцю. Слід зауважити, що вихід гормону незначний і одержується у вигляді рацемату [10-12]. Можливі і інші механізми синтезу їх, зокрема окислення дйодтирозиу до 4-гідроксифенілпіровиноградної кислоти, яка далі реагує з 3,5-дйодтирозином, утворюючи тироксин з виходом до 36%, дейодування якого приводить до трийодтиронину [13, 14]. Таким чином, обидва механізми підтверджуються хімічними експериментами.

ЩЗ продукує суміш L-трийодтиронину, L-тироксину та неактивного (реверсійного) трийодтироніну. У людини в нормі ЩЗ секретує в середньому 70 мкг L-тироксину і 25 мкг L-трийодтиронину. Окрім даних гормонів, із ЩЗ виділені і інші йодовмісні сполуки – 3,3',5-трийодтиронин, 3,5-дйодтиронин, 2',6'-дйодтиронин, 3,3'-дйодтиронин, 3-йодтиромин, 3-йодтирозин, 3,5-дйодтирозин, трийодтирооцтова та трийодтиропропіонова кислоти [2, 15-18]. Більшість із них не є гормонами і біологічна роль до цього часу не в'яснена, за винятком йодованого тирозину, який є проміжним продуктом в синтезі тиреоїдних гормонів.

Недостатня або надлишкова секреція йодовмісних сполук, особливо T3 і T4 приводить до ряду важких захворювань. Сьогодні в Україні налічується понад сорок тисяч хворих на гіпотериоз, кількість яких щороку збільшується приблизно на тисячу випадків. Слід зазначити, що за п'ятнадцятирічний період після катастрофи на Чорнобильській АЕС, внаслідок впливу радіоактивного йоду, вкрай зросла кількість захворювань ЩЗ, особливо раку ЩЗ, які потребують оперативного втручання і застосування після цього замісної терапії гормонами ЩЗ [19,20]. Крім того, тиреоїдні гормони застосовуються для лікування неендимічної базедової хвороби та хронічного лімфоцитарного тиреоїдиту Хашімото. Їх призначають також при лікуванні тиреотролінзалежної карциноми ЩЗ, для пригнічення росту еделоматозу ЩЗ, запобігання зобогенного ефекту препаратів літію, аміносаліцилової кислоти та деяких сульфаміamidних сполук. Рекомендовано профілактичне застосування гормонів ЩЗ після опромінення шиї для запобігання розвитку карциноми ЩЗ. Використовують як самі T3 і T4, так і їх натрієві солі або гідрохлориди, причому, як правило, у вигляді L-форми.

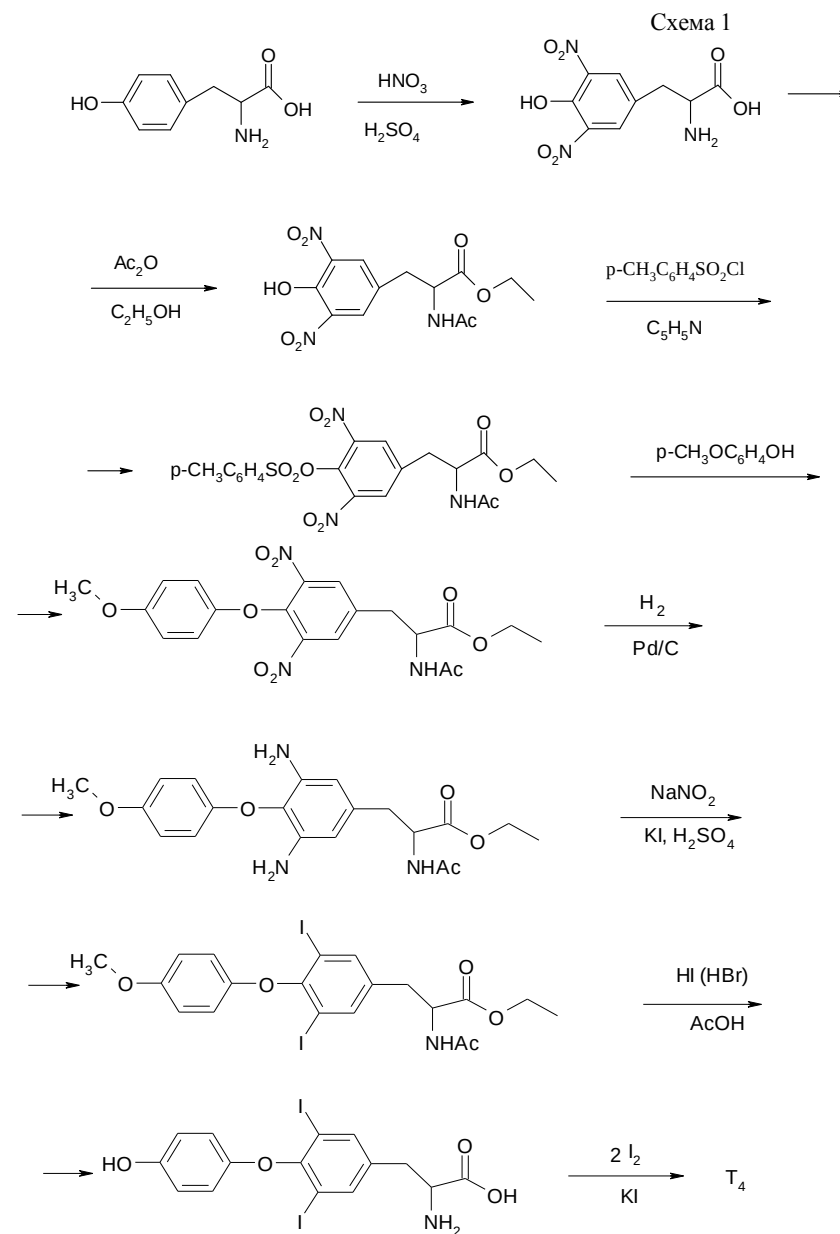
Крім лікувальних цілей ці гормони використовують також для створення радіоімунних наборів і імуоферментативних систем, що дають змогу вивчати функціональний стан ЩЗ у пацієнта.

У практиці охорони здоров'я використовують шість йодовмісних синтетичних та природних препаратів - тиреоїдин, T3, T4, тиреотом, тиреокOMB та трийодтирооцтова кислота. Гормональний органопрепарат –

тиреоїдин отримують з висушеної та знежиреної тканини ЩЗ великої рогатої худоби. Біологічна активність тиреоїдину не постійна та відносно низька внаслідок незначного вмісту тиреоїдних гормонів (вміст йоду в препараті 0,17-0,25% [21-23]). Нині цей препарат застосовують дуже рідко. Раніше 3,5-дйодтирозин застосовувався як лікарський препарат при лікуванні деяких ендокринних захворювань [21], в даний час із-за низької ефективності не знайшов застосування. В роботі [24] була показана можливість використання дйодтироzinу з метою запобігання поглинання радіоїоду ЩЗ. Автори стверджують, що механізм дії його пов'язаний з тим, що дйодинази ЩЗ розкладають його надлишки, не використані для утворення тиреоїдних гормонів, а йод, що при цьому вивільняється, конкурентно блокує захоплення I^{131} тиреоцитами.

В центрі уваги був і є пошук синтетичних методів одержання тиреоїдних гормонів. Перший синтез тироксину у вигляді рацемату здійснено у 1927 р. Харингтоном і Баргером із 4-метоксифенолу і 1,2,3-трийод-5-нітробензолу [4, 25]. За допомогою α -фенілетиламіну його було розділено на оптичні антиподи. L-T4 за біологічною активністю виявився ідентичним природному гормону, тим самим було підтверджено його будову. Потім 1,2,3-трийод-5-нітробензол був замінений на 3-йод-4-гідрокси-5-нітробензальдегід [26]. В цій же роботі відмічається складність розділення рацемічного T4 на оптичні антиподи. На жаль, ці методи багатостадійні, потребують дорогих реагентів і дають рацемічні продукти, тому вони не знайшли застосування в промисловості.

В 1949 р. Хемсом і співавторами [27] був описаний новий стереоспецифічний спосіб одержання L-T4, де вихідним продуктом був L-тирозин, який спочатку піддавали нітруванню сумішшю азотної і сірчаної кислот, потім ацетилювали одержаний 3,5-динітротирозин оцтовим ангідридом і етерифікували абсолютним етанолом. При обробці отриманого L-етилового естеру N-ацетил-3,5-динітротирозину п-метоксифенолом і п-толуолсульфохлоридом в абсолютному піридині одержували L-етиловий естер 3,5-динітро-4-(4'-метоксифенокси) - N-ацетилфенілаланіну. Останній відновлювали до відповідного діаміну, діазотували, замінювали діазогрупи на йод за реакцією Зандмейєра і отримували L-етиловий естер 3,5-дйод-4-(4'-метоксифенокси)-N-ацетилфенілаланіну. Нагріванням його з концентрованою йодистоводневою або бромистоводневою кислотами знімали всі захисні групи, йодували утворений L-3,5-дйодтиронин двома молями йоду в присутності йодистого калію і етиламіну і одержували L-T4 з виходом 26% в перерахунку на вихідний L-тирозин (див. схему 1).



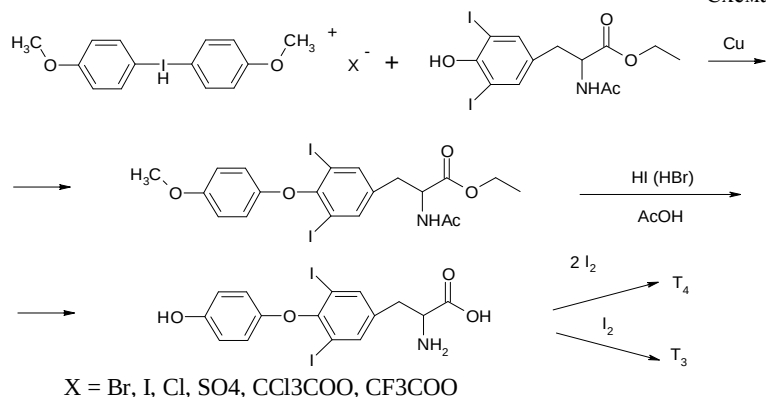
Незважаючи на ряд недоліків, метод одержання Т4 за схемою 1 набув промислового значення. На його основі було організовано виробництво тиреоїдних гормонів у ряді країн (Німеччина, США, Японія та інші).

Описаний вище спосіб отримання L-T4 успішно був використаний і для синтезу L-T3 йодуванням L-3,5-дйодтиронину еквімолекулярною кількістю йоду в присутності йодистого калію в середовищі водних розчинів аміаку, первинних і вторинних амінів [28]. Як йодуючі агенти застосовують також N-йодацетамід [29], N-калій-йод-п-толуолсульфамід [26] та інші. Вихід L-T3 перебував в межах від 50 до 95 % в перерахунку на 3,5-дйодтиронин або 8-15% - на вихідний L-тирозин.

Слід зазначити, що при йодуванні L-3,5-дйодтиронину до L-T4, як домішка утворюється L-T3, а при одержанні останнього, як правило, присутня домішка L-T4, причому в обох випадках незначна кількість вихідного L-3,5-дйодтиронину може залишатися непрореагованою. Тому одержання чистих Т3 і Т4 вимагає спеціальних методів очистки аж до препаративної хроматографії [30,31]. У випадку використання сполук для лікувальних цілей необхідність у високій очистці відпадає в зв'язку із застосуванням Т3 і Т4 у комбінації (тиреотом – Т4 - 40 мкг, Т3 - 10 мкг; тиреотом-форте – Т4-120 мкг, Т3-30 мкг; тиреоконб – Т4-70 мкг, Т3-10 мкг, калія йодиду - 150 мкг).

В літературі [32, 33] є багато даних про модифікацію способу Хемса (схема 1), який в усіх випадках приводить до отримання основного напівпродукту - етилового естеру 3,5-дйод-N-ацетил-4'-метокси-L-тиронину, і далі до L-3,5-дйодтироніну. Останній можна розглядати як похідне дифенілового естеру. Відомо, що діариллові естери можна одержувати взаємодією діарилйодонієвих солей з фенолом та його похідними в присутності алколятів, мідного порошку або солей міді [34]. В роботах [35-40] показано, що етиловий естер 3,5-дйод-N-ацетилтирозину (заміщений фенол) також реагує з 4,4'-диметоксидифенілодоній бромідом, йодидом, сульфатом, трихлор- і трифторацетатами з утворенням етилового естеру 3,5-дйод-N-ацетил-4'-метокси-L-тироніну (див. схему 2).

Схема 2



В результаті цих досліджень розроблено більш простий у технологічному відношенні стереоспецифічний метод отримання тиреоїдних гормонів. Із 4,4'-диметоксидифенілодонієвих солей найбільш доступним є 4,4'-диметоксидифенілодоній бромід, який утворюється при обробці анізолу йодом у розчині концентрованих азотної і сірчаної кислот з наступним додаванням розчину бромистого натрію [35]. Замість йоду можна використати йодат калію або натрію, п'ятиокись йоду або періодат натрію. Другий компонент - етиловий естер 3,5-дйод-N-ацетилтирозину легко одержується при йодуванні тирозину йодом або йодохлором з наступним ацилюванням і естерифікацією 3,5-дйодтирозину [35].

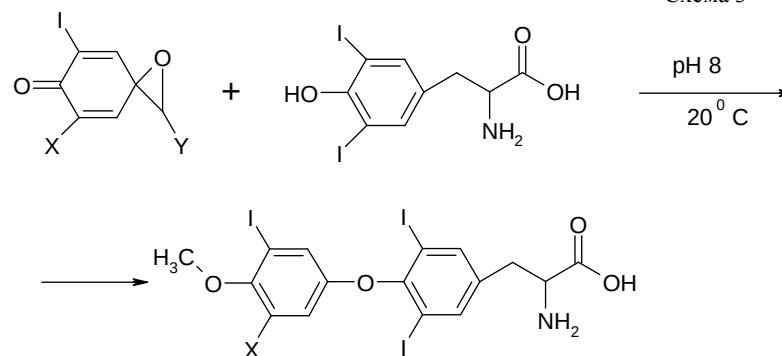
При конденсації етилового естеру 3,5-дйод-N-ацетилтирозину з 4,4'-диметоксидифенілодоній бромідом у присутності каталітичних кількостей порошку міді або солей міді з виходом до 60% утворюється етиловий естер 3,5-дйод-N-ацетил-4'-метокси-L-тироніну. Максимальний вихід його досягається при проведенні реакції у присутності каталітичних кількостей порошку міді (10г на моль похідного тирозину) при 15-35°C і співвідношенні етилового естеру 3,5-дйод-N-ацетилтирозину та 4,4-диметоксидифенілодоній броміду - 1:1,75 [39].

Синтез Т3 і Т4 за схемою 2 має ряд переваг перед методом Хемса. Він на 4 стадії коротший, більш придатний для промислового виробництва, оскільки в ньому не має стадій нітрування, відновлення, діазотування, заміни діазогруп на йод, застосування п-метоксифенолу та абсолютного піридину.

Одержані за цим методом Т3 і Т4 за своїми фізико-хімічними і біологічними властивостями відповідають високим вимогам фармакопей ряду зарубіжних країн (Німеччина, США, Японія та інші) [41]. За цією схемою було організовано виробництво субстанції Т4 і лікарських форм 25 мкг, 50 мкг, 100 мкг на ВАТ "Фармак" (Київ) [42]. Але і даний спосіб має суттєві недоліки - у синтезі 4,4'-диметоксидифенілодоній броміду використовуються концентровані кислоти, октвий ангідрид, що небажано з точки зору екології.

В літературі [43, 44] появились дані, що тиреоїдні гормони легко одержуються при взаємодії хінолепоксиду з 3,5-дйодтирозином, причому зберігається їх L-форма, а вихід гормонів досягає 80%.

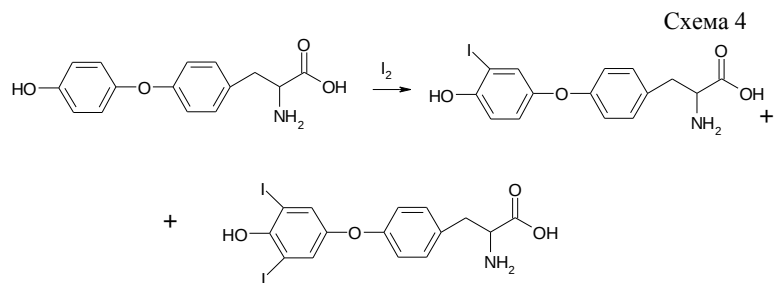
Схема 3



X = H, I; Y = H, COOH, COOCH₃

На жаль автори не приводять фізико-хімічних характеристик хінолепоксидів, тому рано говорити про перспективи цього методу.

Перспективним методом одержання Т3 і Т4 могла би бути реакція йодування амінокислоти тироніну. Автори [4], які вперше синтезували її, намагалися одержати з неї Т4 шляхом йодування, але реакція іде зовсім іншим шляхом - йодується найбільш віддалене від бокового ланцюгу бензольне кільце з утворенням 3'-йод і 3',5' – дийодтиронинів (див. схему 4).



При йодуванні 3-йодтиронину реакція теж іде по найбільш віддаленому від бокового ланцюга бензольному ядру з утворенням 3,3'-дйод- і 3,3',5'-трийодтиронинів [8,45].

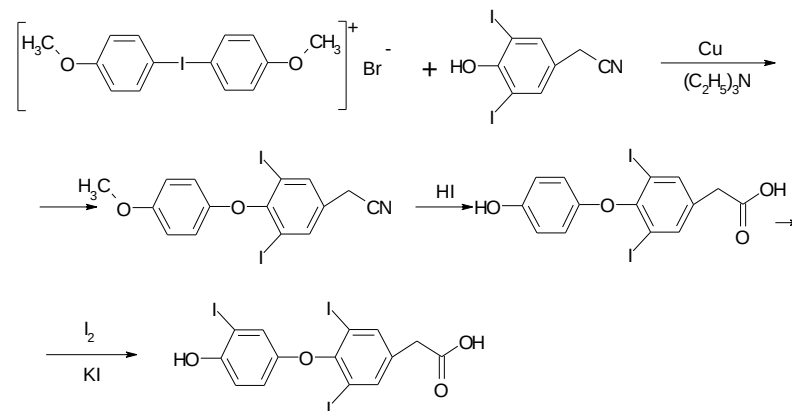
Слід відмітити, що після встановлення структури Т3 і Т4 в літературі появилась велика кількість робіт по синтезу різних похідних цих гормонів, сполук близьких по структурі, похідних по OH, NH₂ і COOH груп [2,46]. Були синтезовані аналоги гормонів на основі о- і м-тирозинів, з іншими галоїдами, з заміною мостикового атому кисню на атом сірки, з заміною аланінового фрагменту на інші кислоти, з добудовою ще третього йодованого бензольного ядра [47-51].

Біологічні дослідження отриманих аналогів показали, що вони або неактивні або проявляють слабу тиреоїдну активність. Із цілого ряду похідних тиреоїдних гормонів заслуговує на увагу трийодтирооцтова кислота. Відомо, що вона у незначних кількостях міститься в ЩЗ, проявляє незначну тиреоїдну активність, але дуже швидко розпадається в організмі і тому не акумулюється в ньому. Як супресанта ТТГ її можна призначати у вигляді монотерапії або як доповнення до лікування гормонами ЩЗ, особливо при синдромі периферійної резистентності до тиреоїдних гормонів [52-56].

Вперше трийодтирооцтова кислота була синтезована в 1953 р. Гросом і Пітт-Ріверсом [57]. Основним напівпродуктом у синтезі був 3,5-дйод-4-(4'-метоксифенокси)бензиловий спирт. Пізніше Вількінсон [18] одержав її, використавши для синтезу схему Хемса при отриманні тиреоїдних гормонів. Синтези багатостадійні, включають використання дорогих реагентів і небезпечних у виробництві стадій нітрування, відновлення, діазотування та інші.

Нами розроблено більш простий у технологічному відношенні метод одержання трийодтирооцтової кислоти, який оснований на конденсації 4,4'-диметоксифенілйодоній броміду з 3,5-дйод-4-гідроксифенілацетонітрилом в присутності каталітичних кількості порошку міді, триетиламіну в метанольному розчині з подальшим нагріванням отриманого 3,5-дйод-4-(4'-метоксифенокси)фенілацетонітрилу з концентрованою йодистоводневою кислотою і йодуванням дийодтирооцтової кислоти до трийодтирооцтової кислоти [58] (див. схема 5).

Схема 5



Слід зазначити, що в Україні є необхідна сировина для виробництва трийодтирооцтової кислоти по схемі 5 і створення лікарських засобів на її основі.

ЛІТЕРАТУРА

- Kendall E.C. Thyroxine. - New York. 1929. P.79
- Pitt – Rivers R., Tata I.R. The Thyroid Hormones. - London. 1959. - 127.P.
- Harington C.R.// Biochem. J. - 1926.- Vol.20.- P.293-300.
- Harington C.R., Bargez G.// Biochem. J.- 1927.-Vol.21.- P.169-184.
- Gross Y., Pitt – Rivers R// Lancet.- 1951.- Vol.2.-P.766.
- Gross Y., Pitt – Rivers R// Biochem. J. - 1953.- Vol.53. - P.645-654.
- Roche I., Michel R.// Advanc. Irotein chem. - 1951. - Vol.6. - P.253.
- Roche I., Lissitzky S., Michel R. C.R.// Acad. Sci (Paris).-1952.-Vol.234.- P.997.
- Canzanelli A., Harington C.R., Randall C. C. // Biochem. J. 1934.-Vol.28.- P.68.
- Nishinaga A., Kon H., Cahmann H.J.// J. Org. chem.-1968.-Vol.33.- №1.- P.157-162.

11. Pitt – Rivers R.// Nature.-1948.-Vol.161.-P.308.
12. Pitt – Rivers R.// Biochem. J.-1948.-Vol.43.-P.223-231.
13. Hillmann Z.// Naturforsch.-1959.-Vol.118.-S.424.
14. Meltz R.J., Stanaback R.J.// J. Org. chem.-1961.-Vol.26.-№6.-P.1977-1979.
15. Roche I., Michel R., Wolf W.// C.R. Acad. Sci (Paris).-1955.-Vol.240.-P.251-253.
16. Roche I., Michel R., Wolf W.// C.R. Acad. Sci (Paris).-1955.-Vol.240.-P.921-923.
17. Harington C.R. Pitt – Rivers R // Biochem. J.-1952.-Vol.50.-P.438-439.
18. Wilkinson I.H.// Biochem. J.-1956.-Vol.63.-P.601-605.
19. Тронько Н.Д. Богданова Е.И.// Журнал АМН України.-1999.-Т.5.-С.503-515.
20. Tronko M., Bogdanova T. Komissarenko I. at al.// Canzez.-1999.-Vol.86.-№1.- P.149-156.
21. Машковский М.Д. Лекарственные средства.-М.: Медицина, 1984.-Т.1.-С.544-548.
22. Розен В.Б. Основы эндокринологии.- М.: Высшая школа, 1984.- С.336.
23. Харкевич Д.А. Фармакология.- М.: Медицина, 2000.-С.390-392.
24. Пастер И.П., Бальон Я.Г.// УРЖ.-1997.-Т.5.-С.144-145.
25. Harington C.R.// Biochem. J.-1928.-Vol.22.-P.1429-1435.
26. Nahm H., Siedel W.// Chem. Ber.-1963.-Vol.96.-№1.-P.1-9.
27. Chalmers Y.R., Dickson G.T., Elks Y., Hems B.A.// J. Chem. Soc.-1948.-P.3424-3433.
28. Рубцов М.В., Байчиков А.Г. Синтетические химико-фармацевтические препараты.- М.: Медицина, 1971.- С.111-114.
29. Пат. 2886592 (1959). США// С.А.-1959.-Vol.53.-21699d.
30. Пат. 65933 (1969). ГДР// РЖХим.-1970.-8Н376П.
31. Пат. 1493533 (1973). ФРГ// РЖХим.-1974.-7Н254.
32. Пат. 8285 (1996). Україна// Бюл.№1.
33. Кочергин П.М., Палей Р.М., Кравченко А.Н. и др.// Хим. фармац. журн.- 1990.-№6.-С.43-49.
34. Общая органическая химия: кислородосодержащие соединения./ Под ред. Н.К. Кочеткова.- М.: Химия, 1982.-Т.2.-С.432-433.
35. Бальон Я.Г., Лобанов О.П., Точилкіна Л.М. та ін.// Фармац. Журн.- 1995.- №4.-С.58-61.
36. Бальон Я.Г., Карпачев В.В.// Ендокринологія.-1996.-Т.1.-№1.-С.25-31.
37. Бальон Я.Г. Ендокринологія.- К.: Здоров'я, 1994.-Вип.23.-С.49-55.
38. Бальон Я.Г., Сімуров О.В., Стельмах А.М.// Фармац. журн.-1999.-№4.-С.51-55.
39. Бальон Я.Г., Сімуров О.В.// 18 Українська конференція з органічної хімії.- Дніпропетровськ.-1998.-С.108.
40. Бальон Я.Г., Сімуров О.В., Вакуленко Л.І. та ін.// 18 Українська конференція з органічної хімії. Дніпропетровськ.-1998.-С.109.
41. Жебровская Ф., Борщевская М., Бальон Я.// Ліки.-2000.-№3.-С.8-9.
42. Карпачев В.В.// Ліки.-1998.-№2.-С.19-21.
43. Oza V.B., Salamonczyk G.M., Zhi-wei Gno, Sih C.I.// J. Am. Chem. Soc.-1997.-Vol.119.-№46.-P.11315-11316.
44. Salamonczyk G.M., Oza V.B., Sih C.I.// Tetrahedron Lett.-1997.-Vol.38.-№40.- P.6965-6968.
45. Roche I., Michel R., Wolf W.// Bull. Soc. Chim. Fr.-1957.-Vol.4.-P.462-471.
46. Bovarnik M., Bloch K., Foster G.L.// J. Am. Chem. Soc.-1939.-Vol.61.-№9.- P.2472-2474.
47. Blank B., Pfeiffer R.F., Greenberg M.C. at al.// J. Med. Chem.-1963.-Vol.6.- P.554-563.
48. Bolder M.B., Michael B., Jorgensen E.C. at al.// J. Biol. Chem.-1980.-Vol.255.- P.10271-10278.
49. Dietrich S.W. Bolder M.B. Kollman P.A. at al.// J. Med. Chem.-1977.-Vol.20.- P.863-880.
50. Ira D., Georde Y., Cyrena G. at al.// J. Biol. Chem.-1976.-Vol.251.-P.4233-4238.
51. Jorgensen E.C., Reid J.A.// J. Med. Chem.-1965.-Vol.8.-P.533-536.
52. Карпачев В.В., Ковальчук А.В.// Ендокринологія.-2000.-Т.5.-№1.-С.93-108.
53. Ковальчук А.В.// Ендокринологія.-2000.-Т.5.-№2.-С.183-190.
54. Карпачев В.В., Ковальчук А.В.// Ліки.-2000.-№1-2.-С.62-68.
55. Черенько С.М., Горобейко М.Б., Ларин А.С. та ін.// Ліки.-2000.-№3-4.-С.139-142.
56. Mc Dermott M.T., Ridgway E.// Endocrinol. Metabol. Clin. N. Amer.-1998.- Vol.27. №1. P.187-203.
57. Pitt-Rivers R.// Lancet.-1953.-Vol.2.-P.234.
58. Сімуров О.В., Бальон Я.Г.// Ендокринологія.-2001.-Т.6., додаток - С.276.

СИНТЕЗ ТА БІОЛОГІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ЦУКРОЗАМІННИКІВ

Інститут ендокринології та обміну речовин
ім. В.П.Комісаренка АМН України
04114 м. Київ, вул. Вишгородська, 69

Зроблено аналіз основних наукових праць, присвячених одержанню, біологічній дії, сферам застосування цукрозамінників, обговорюється можливість виробництва деяких з них в Україні.

Сделан анализ основных научных трудов, посвященных получению, биологическому действию, сферам применения сахарозаменителей, обсуждается возможность производства некоторых из них в Украине.

An analysis has been conducted, of main scientific works dealing with synthesis, biological effect, spheres of application of sweeteners. The prospects of production of some sweeteners in Ukraine, are discussed.

Ключові слова: вуглеводи, цукрозамінник, синтез, біологічна дія, застосування, виробництво.

Відомо, що цукор – легкозасвоюваний дисахарид – сахароза, яку одержують з цукрового буряка або цукрової тростини. В цукровому буряку її вміст складає від 16 до 20%, а в цукровій тростині – 14-26%. Під час гідролізу сахарози утворюються D-глюкопіраноза і D-фруктофураноза, тобто вона є глюкозидофуранозидом. Кислотний або ферментативний гідроліз призводить до утворення глюкози і фруктози. Добова потреба у сахарозі становить 30-50 грамів, однак, людина часто перевищує фізіологічні потреби в ній. Загально світова статистика свідчить про те, що середньорічне споживання цукру у розрахунку на одну людину становить 40-50 кг, тобто 100-150 г на добу, що у 3-4 рази перевищує фізіологічну норму. Таке надмірне споживання цукру та інших вуглеводів, які легко засвоюються, є вагомим чинником ризику виникнення та ускладнення перебігу серцево-судинних, ендокринних та багатьох інших захворювань і паталогічних станів, зокрема підвищення вмісту холестерину в крові, надмірної маси тіла, цукрового діабету та ін. Існує думка, що краще взагалі відмовитись від споживання цукру, називаючи його “білою смертю”, негативні наслідки впливу якого на організм людини значно перевищують позитивні.

Альтернативою цукру є речовини природного або синтетичного походження, що мають солодкий смак, це цукрозамінники. Принциповою їх розбіжністю є наявність енергетичної цінності у перших та її відсутність (або значно знижена) у других.

На відміну від натуральної сахарози, цукрозамінники засвоюються в організмі не так швидко, не створюють переважань для підшлункової залози, у помірних кількостях не призводять до різкого підвищення рівня

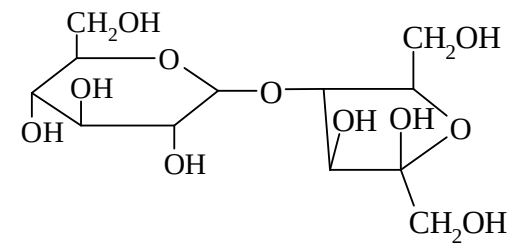
глюкози в крові, що має важливе значення у лікувально-профілактичному харчуванні хворих на цукровий діабет, зменшенні серцево-судинних захворювань [1-3].

Сьогодні в світі виробляється значна кількість цукрозамінників, підсолоджувачів, властивості яких не завжди відомі. Тому основне завдання даного огляду – ознайомити з речовинами, які найбільш можуть бути використані як цукрозамінники, розглянути можливості їх виробництва в Україні.

Із дисахаридів, що мають солодкий смак, відомі мальтоза або солодовий цукор, структурний елемент крохмалю і глікогену. Мальтоза складається із двох молекул глюкози, які з'єднані між собою α -1,4-глікозидним зв'язком. Її одержують із крохмалю шляхом добавлення солоду. Ізомальтоза теж дисахарид, який відрізняється від мальтози тим, що дві молекули глюкози з'єднані між собою α -1,6-зв'язком. Вона є структурним елементом глікогену, амілопектину і декстрину. В організмі людини дані дисахариди гідролізуються в глюкозу, тому вони не застосовуються як цукрозамінники [4].

Дисахарид лактоза або молочний цукор синтезується в організмі людини із глюкози і галактози за допомогою ферментів молочної залози. В промисловості її одержують із сироватки молока і вона є важливим енергетичним елементом в харчуванні грудної дитини. Як цукрозамінник її теж не застосовують із-за незначного солодкого смаку (інтенсивності) в порівнянні з сахарозою [5]. Відомий ще дисахарид – трегалоза або грибний цукор, що складається із двох молекул глюкози, зв'язаних глікозидним зв'язком. В промисловості вона отримується шляхом ферментативної обробки крохмалю і по інтенсивності солодкого смаку наполовину уступає цукру. В багатьох країнах її застосовують не як цукрозамінник, а як консервант для обезводнених фруктів і овочів [3].

Із синтетичних дисахаридів найбільш відома лактулоза (4-O- β -галактопіранозил-D-фруктоза), яка складається із молекули галактози і фруктози, зв'язаних за допомогою β -1,4-зв'язку:



галактоза

фруктоза

Лактулоза

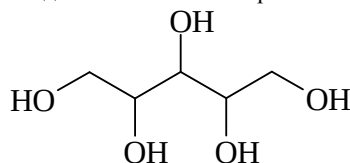
Лактулоза – білий або майже білий кристалічний порошок солодкого смаку, без запаху. Вона не зустрічається в природі і тому в організмі людини відсутні ферменти, які б гідролізували її до галактози і фруктози. Вона проходить через шлунково-кишковий тракт в незмінному вигляді і доходить до товстої кишки де сприяє розмноженню мікроорганізмів

(кишкової флори), які корисні для здоров'я людини особливо при запорах, дисбактеріозі та інших захворюваннях кишечника. Її одержують ізомеризацією лактози і окрім кристалічної форми випускають у вигляді сиропу (дуфулак), який використовується як замінник цукру [6].

Відомо кілька десятків речовин, які можуть бути використані як цукрозамінники, найбільш поширеними з них є фруктоза, ксиліт та сорбіт.

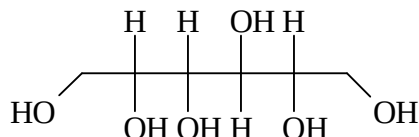
Фруктоза або фруктовый цукор – природна солодка речовина, яка в 1,7 рази солодша за цукор, міститься в фруктах, ягодах, деяких овочах, бджолиному меді, в крові людини від 2 до 9 мг %. Вона легко і повністю засвоюється організмом. Причому на засвоєння потребує менше інсуліну і відноситься до так званих “інсулінонезалежних вуглеводів” і її можуть споживати хворі на цукровий діабет в дозі 30-40 г на добу, разова - не більше 15 г [7-9]. Відомо також, що в більших дозах фруктоза може підвищувати артеріальний тиск і порушувати чутливість до інсуліну. Тому вважають, що “токсичність фруктози” більша за “токсичність глюкози”, коли її вживати в кількостях, що перевищують фізіологічну норму [10].

Ксиліт відноситься до п'ятиатомних спиртів:



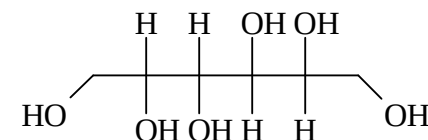
Це біла кристалічна речовина, без запаху, добре розчиняється у воді і має такий же солодкий смак як і цукор, енергетична цінність 4 ккал/г. Його одержують гідролізом бавовняної шелухи, кукурудзяних качанів або березової кори. Спочатку отримують ксилозу, яку відновлюють до ксиліту. На жаль, в Україні виробництво його не налагоджено, хоча його можна отримувати на цукрових заводах без особливих змін технологічного процесу. Ксиліт засвоюється повільніше ніж глюкоза, тому при застосуванні значних доз він затримується в кишечнику, що приводить до його розладу (поносу), причому засвоєння ксиліту майже не залежить від рівня інсуліну в крові. Добова доза – 30-50 г, разова 5-10 г, вживання в кількості більше 50 г в день може викликати понос [11,12].

D-Сорбіт



відноситься до шестиатомних спиртів, має солодкий смак, інтенсивність якого в порівнянні з сахарозою складає 0,6, калорійність близька до цукру – 3,54 ккал/г. Тому його слід обмежувати при застосуванні хворим з надлишковою вагою. Він є проміжним продуктом при синтезі фруктози, сорбози та аскорбінової кислоти. Він теж не виробляється в Україні, а тільки розфасовується [12,13].

Менш важливим як цукрозамінник є D-маніт,

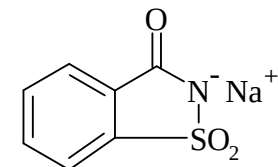


його інтенсивність солодкості в порівнянні з сахарозою складає 0,4-0,7. В промисловості він одержується із морських водорослів або каталітичним гідруванням сахарози. Застосовується в медицині як жовчогінний та діуретичний засіб, а також для профілактики та лікування порушень водно-сольового обміну, добова доза не повинна перевищувати 140-180 г [3, 14].

Як цукрозамінники застосовуються ряд поліолів, серед яких найпоширенішими є лактітол і ерітріол. На відміну від лактози лактітол не гідролізується і погано всмоктується в кишечнику, але метаболізується бактеріями в товстому кишечнику до органічних кислот, які забезпечують енергетичну цінність рівну 2 кал/г, інтенсивність солодкого смаку складає 40% сахарози. Він відноситься до нешкідливих продуктів і повсякденна норма не має обмежень. Ерітрітол – складова частина деяких фруктів (слива, диня, виноград), грибів. Одержують ферментацією соєвого соусу, вина, за інтенсивністю солодкого смаку дорівнює 70% сахарози. Він має дуже низьку енергетичну цінність (0,2 кал/г) і не впливає на підвищення рівня глюкози та інсуліну в крові. Вживання його в дозі 1 г/кг маси тіла не викликає побічної дії у діабетиків. Він добре поєднується з іншими цукрозамінниками, такими, як аспартам і ацесульфам калію, мова про які піде нижче [3].

“Найстарішим” цукрозамінником є сахарин. Історія його використання починається з 1879 р, коли він був випадково синтезований двома американськими хіміками Фахльбергом і Ремсеном. Спочатку він використовувався як антисептик і консервант, потім були помічені солодкі його властивості і він почав використовуватись як цукрозамінник в харчуванні людей. Сахарин в 300 разів солодший за цукор, солодкий смак відчувається навіть при розведенні 1:100000. Однак при концентрації, яка перевищує 0,1% його смак відчувається як гіркий.

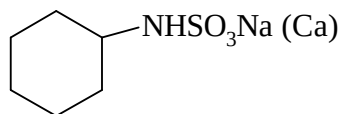
Сахарин – імід о-сульфобензойної кислоти – біла кристалічна речовина без запаху, добре розчиняється в гарячій (1:28) і погано – в холодній воді, і тому частіше використовується натрієва сіль сахарину, яка краще розчиняється у воді:



Він добре поєднується з іншими речовинами, не бере участі в процесах обміну і виводиться приблизно 90% з сечею в незмінному вигляді. Враховуючи це, застосовувати його недоцільно при нирковій недостатності і схильності до

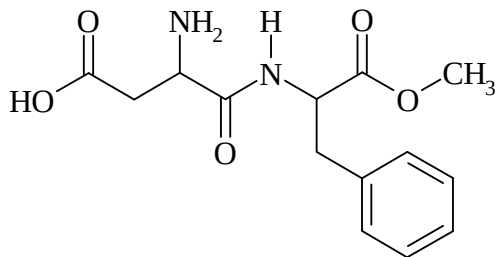
утворення каменів в нирках та сечовому міхурі. В 70-роках XX століття з'явилися дані, що сахарин може викликати рак сечового міхура [15, 16]. Сьогодні не існує однозначної думки про канцерогенність сахарину. Ряд авторів вважають, що ризик виникнення раку сечового міхура майже в 10 раз вищий у жінок, що палять, і в 25 раз вищий, якщо вони ще і вживають каву [17, 18]. На основі широкомасштабних досліджень причин виникнення даної патології була встановлена нешкідлива доза застосування сахарину, яка складає 2,5 мг/г. Дієтологи вважають, що його можна застосовувати з іншими цукрозамінниками у співвідношенні 1:10 як добавку у харчуванні людей. Але Фармакологічний комітет України не дозволив реєстрацію як сахарину, так і продуктів, що його містять, у зв'язку з поганою екологічною обстановкою в країні.

Як цукрозамінники з 1950 р в США почали використовувати цикламат – натрієві або кальцієві солі циклогексилсульфанової (цикламової) кислоти



Натрієва сіль цикламової кислоти – білий кристалічний порошок, розчинний у воді (1:5), майже в 50 раз солодший за сахарозу і має кращий солодкий смак, ніж сахарин. Солодкість розчинів цикломату зростає до концентрації 1% і не збільшується при її підвищенні. Звичайно, як і сахарин, цикломати не засвоюються організмом людини, виводяться із сечею у незмінному вигляді. Виявлено, що цикломати як і сахарин, можуть викликати рак сечового міхура у щурів [19, 20]. На основі цих даних в ряді країн (США, Франція, Японія, Великобританія, Польща, СРСР) в 70 роках XX століття було заборонено продаж і застосування цикломату. Однак ці рішення були переглянуті, оскільки в експериментах на дослідних тваринах застосовували дуже високі дози, які майже в 500 раз перевищують звичайні, при яких не було виявлено злякиснених новоутворень. В 2000 р Європейський союз з харчових продуктів дозволив застосовувати цикломат як цукрозамінник в дозі 10 мг на 1 кг маси тіла. В даний час він застосовується більш ніж в 50 країнах світу, хоча у багатьох спеціалістів відношення до нього насторожене.

Найпоширенішим штучним підсолоджувачем, який використовується більш як у 100 країнах світу, є аспартам – метиловий естер L-аспаргініл-L-феніланіну.



Він був відкритий в 1965 р і є структурним С-кінцевим фрагментом ряду фізіологічно-активних сполук пептидної природи (гастрін, холецистокинін,

церулеїн) [21]. По інтенсивності солодкості він перевищує сахарозу в 200 разів. Цікаво, що кожна із амінокислот, які входять в його склад, солодкого смаку не мають.

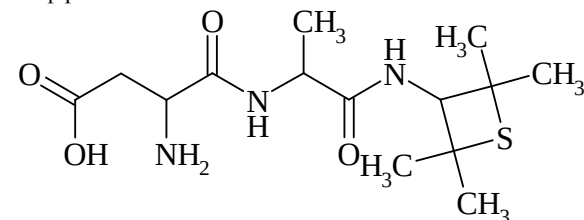
Методи синтезу аспартаму можна розділити на 4 групи:

- 1) методи з використання одночасного захисту аміно- і β-карбоксильної груп аспарагінової кислоти [22, 23];
- 2) використання внутрішнього ангідриду аспарагінової кислоти, захищеної по аміногрупі і без її захисту [24];
- 3) етерифікація L-аспаргінілфеніланіну [25];
- 4) ферментативний синтез [26].

При використанні аспартаму знижується калорійність харчових продуктів. Так, 1 г його містить 4 ккал (16,5 кДж), склянка кави з використанням сахарози має калорійність 168 кДж, а з додаванням аспартаму – 0,81 кДж. Він був ретельно досліджений і було встановлено, що безпечна доза на добу складає 40 мг/кг. Він підсилює солодкий смак сахарози, цикломатів і сахарину, в результаті чого знижується розхід солодких компонентів. Детально досліджено метаболізм аспартаму, вивчено його токсичність [23].

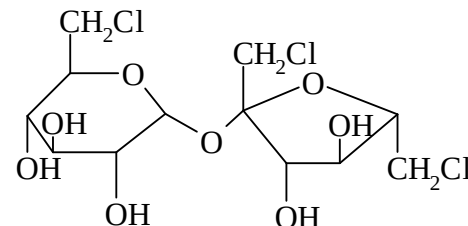
Сьогодні в США використовується до 2000 т аспартаму, що еквівалентно 400 тис. т сахарози. В Україні в 80-роках велися роботи в Інституті біоорганічної хімії НАН України по синтезу аспартаму, але виробництво так і не було налагоджено із-за відсутності вихідних амінокислот.

Важливим синтетичним цукрозамінником пептичної природи є алітам, розроблений фірмою “Pfizer”.



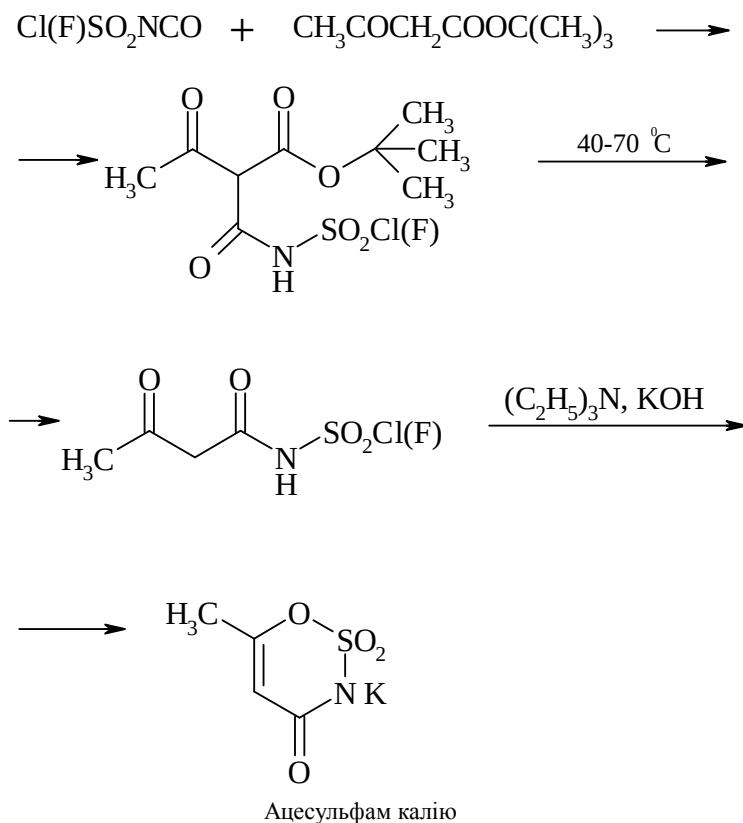
Він в 2000 раз солодший за цукор, має низьку калорійність, добре розчиняється в воді, не змінюється при кип'ятінні, не шкідливий для зубної емалі. Комітет з харчових добавок ВОЗ визначив добову дозу в 1 мг/кг маси тіла. Широкомасштабні дослідження підтвердили його нешкідливість для людей і тварин [3].

Відомим цукрозамінником є сукралоза (спленда), яку отримують заміною трьох гідроксильних груп в сахарозі на хлор [27, 28].



Інтенсивність солодкого смаку перевищує сахарозу в 600 раз. Вона розчиняється у воді, не змінюється при кип'ятінні, не має енергетичної цінності, так як не метаболізується в організмі. Застосовується у вигляді таблеток або порошку замість цукру. Вона не впливає на рівень глюкози і інсуліну в крові, тому може без застережень застосовуватися при цукровому діабеті [29]. Доказана її нешкідливість, комітет з харчових добавок ВОЗ визначив дозу на день – не більше 1 мг/кг маси тіла.

В даний час одним із найбільш вживаним цукрозамінником є ацесульфам калію, вперше одержаний Клаусом і Йенсеном [30-33], взаємодією хлор(фтор)сульфонілізоціанату з трет-бутиловим естером ацетооцтової кислоти



Він представляє собою – 3,4-дигідро-6-метил-1,2,3-оксатіазин-4-он-2,2-діоксиду калієву сіль, яка відома під комерційною назвою “отізон”. Ацесульфам К – білий кристалічний порошок без запаху, розчинність у воді – 30 г на 100 мл при 20°C, солодкий смак як у глюкози і по інтенсивності перевищує сахарозу в 200 раз. Стійкий до високих температур (Т_{пл.}>200°C),

тому його можна використовувати при виготовленні гарячої їжі, при випічці кондитерських виробів, його розчини можна стерилізувати і пастеризувати. Він добре поєднується з іншими цукрозамінниками [3].

Доказано, що ацесульфам К є нетоксичним – LD₅₀ при пероральному вживанні складає 7,4 г/кг маси тіла, не включається в обмінні процеси, не акумулюється, виводиться нирками в незмінному вигляді протягом 24 годин [33, 34]. Продукти термічного розкладу ацесульфаму К (ацетоацетамід і ацетоацетамід-N-сульфонової кислоти) теж не проявляють токсичної дії [35, 36].

Всесторонні дослідження анальгетичної, психотропної, діуретичної, бронхолітичної дії, а також вивчення впливу його на серцево-судинну систему, ліпідний обмін доказали, що ацесульфам К є “інертною субстанцією”. Не виявлено мутагенних, канцерогенних, тератогенних і ембріотоксичних властивостей препарату, він не відкладається в тканинах, повністю виводиться організмом. Його вважають ідеальним цукрозамінником для хворих на цукровий діабет, ожиріння, оскільки він не впливає на рівень глюкози, інсуліну, холестерину в крові. Добова допустима доза – 9 мг/кг.

В Інституті ендокринології та обміну речовин почались роботи по його синтезу, виходячи із дикетену та сульфамунової кислоти.

На сьогоднішній день цукрозамінники вживають в основному хворі на цукровий діабет (понад 70%), серед інших верств населення, на жаль, цей показник значно нижчий.

В економічно розвинених країнах виробництво та споживання цукрозамінників розвивається швидкими темпами. Ведеться пошук нових малокалорійних продуктів, увагу привертають такі їх джерела, як цитрусові, солодка гала, стевія та ін. Відомі вже такі рослинні натуральні цукрозамінники, як міракулін, стевіозид, тауматин, моннелін, гліцеризод та ін. Еквівалент солодкості деяких з них (тауматин, моннелін) сягає 2000-3000 одиниць щодо цукру. Крім солодкого смаку, вони широко використовуються як лікарські препарати. Так препарати з кореня солодки мають протизапальну, протиалергенну, антибіотичну, противиразкову, протипухлинну, радіозахисну та деякі інші властивості, які роблять їх надзвичайно перспективними.

Дотримування здорового образу життя і правильного харчування з застосуванням цукрозамінників дозволить зберегти здоров'я, фізичну активність на довгі роки.

В Україні культивують стевію, в основному в Закарпатті і Криму. Виведено нові сорти цієї рослини – “Берегиня” і “Славута”, вміст солодких речовин в яких становить 14-15%, але відомо, що в Японії вирощують сорти, в яких цей показник складає 20%. Для України необхідно 600-800 га посівів цієї культури. Із одного гектара можна одержати від 140 до 400 кг стевізиду. Враховуючи, що стевізид у 200-300 разів перевищує солодкість цукру, то один гектар посівів стевії може замінити 300-750 центнерів цукру. Для порівняння – з одного гектара найцукристіші сорти цукрових буряків дають 100-120 центнерів цукру. Стевія не токсична, знижує рівень цукру в крові хворих на цукровий діабет, не впливає на цей рівень у здорових людей, чудовий антиоксидант, знижує кров'яний тиск і рівень холестерину в

крові, гармонізує роботу шлунково-кишкового тракту, підвищує імунітет. Одним словом – стевія – щедрий дар природи. Недаром японці є лідерами у використанні цієї дійсно медової рослини - вона входить до складу біля 40% харчових продуктів. Є надія, що Україна займе достойне місце серед країн світу в культивуванні цієї рослини [37-40].

Як видно з наведеного огляду, Україна тільки починає розвивати виробництво цукрозаїників і вона є приємливим джерелом для вкладання інвестицій як для іноземного, так і українського капіталу в дану галузь.

ЛІТЕРАТУРА

1. Брекман И.И., Нестеренко П.Ф. Природные комплексы биологически активных веществ. - Л.: 1988.- 93 с.
2. Крутошипова А., Угер М. Природные и синтетические сладкие вещества. – М.: Мир, 1980.- 117 с.
3. Корпачев В.В. Сахара и сахарозаменители. – К.: Книга плюс, 2004.- 320 с.
4. Haslbeck M., Bachmann W., Mehnert H. // Klin. Wschr.- 1976.-54.- №11.- P.539-542.
5. Рахимов К.Р. Механизмы усвоения лактозы в онтогенезе человека и животных. – Ташкент: ФАН, 1991.- 123 с.
6. Weber F.L. // Scand. J. Gastroenterol. – 1997.- №32.- P. 83-87.
7. Мазовецкий А.Г., Алексеев Ю.П., Клячко В.П. // Пробл. Эндокринологии.- 1973.- №5.- С.114-121.
8. Rodin J., Reed D., Jammer L. // Am. J. Clin. Nutr.- 1988.- №47.- P.683-689.
9. Felin P., Bergmann M. Integrated physiology of carbohydrate metabolism // in book: Rifkin H., Porte D. Diabetes mellitus, theory and practice. Elsevier. – 1990.- P. 51-60.
10. Beck-Nielsen A., Pedersen O., Lindskov H.O. // Am. J. Clin. Nutr.- 1980.- 33.-№ 2.-P.273-278.
11. Клячко В.Р., Перельгина А.А., Домарева И.В. // Сов. Медицина. - 1968.- №3.- С. 78-81.
12. Крышень П.Ф., Гафес Ю.И. Сорбит, ксилит, глицерин и их применение в медицине. – К.: Наукова думка. – 1979.- 288 с.
13. Карамышев А.Н. // Фармакол. Регуляция обменных процессов. – 1972. –Вып. 8.- С. 88-89.
14. Баллюзек Ф.В., Стасюнас Р.П., Стернин М.О. и др. // Клин. Медицина.- 1967.- №3.- С. 33-36.
15. Hoover R.N., Strasser P.H. // Lancet.- 1980.- №1.- P.837-840.
16. Morrison A.S., Buring J.F. // N. Engl. J. Med.- 1980.-№302.- P.537-541.
17. Nejem G.R., Louri D.B., Seebode J.J. et al. // Int.J.Epidemiol.- 1982.- №11.- P.212-217.
18. Miller S.A., Frattali V.P. Saccharin // Diabetes Care.- 1989.- №12.- P.75-80.
19. Price J.M., Biava C.G., Osel B.L. et al. // Science.- 1970.- №167.- P.1131.
20. Went de Vriess van. G.F. et al. // Food Cosm. Tox.- 1975.- №13.- P.415-419.
21. Mazur R.H. // J. Toxicol. Envir. Health.- 1976.- №2.- P.243-251.
22. Швачкин Ю.П., Гирич С.К. // Журн. Общ. Химии.- 1982.- 52.-№12.- С.2791-2792.
23. Mazur R.H., Schlatter J.M. //J.Am.Chem.Soc.- 1968.- №91.- P.2684-2691.
24. Пат. 3901871 (США). α -L-Aspartil-L-hpenilalanine methyl esters. American Cyanamid Co (США); заявлено 21.09.73; опубл. 26.08.75.
25. Tou J.S., Vineyard B.D. // J. Org. Chem.- 1985.- 50.- №24.-P.4982-4984.
26. Isowa J., Ohmori M., Ichekava T. et al. // Tetrahedron Lett.- 1979.- №28.- P.2611-2612.
27. Knight J. // Cnd. J. Physiol. Pharm.- 1994.- №72.- P. 435-439.
28. Wiet S.G., Beyts P.K. // J. Food Sc.- 1992.- №57.- P.1014-1019.
29. Mezitis N. // Diabetes Care.- 1994.- №19.- P.1004-1005.
30. Clauss K. Jensen. // Angem. Chem.- 1973.- 85.- P.965.
31. Clauss K. // Liebigs Am. Chem.- 1980.- №5.- 494-502.
32. Linkies A., Reuschling. //Sythesis.- 1990.- №5.- S.405-406.
33. Припутина Л.С., ИнгриВ.Г., Печенюк Е.Е. // Рациональное питание. - К.: Здоров'я.- 1990.- №25.- С.42-45.
34. Тютюнник Н.Ю. // Рациональное питание. - К.: Здоров'я.- 1990.- 25.- С.45-46.
35. Andersson H., Asp N-G., Hallmans G. // Scand. J. Nutrition.- 1986.- №30.-P. 78-90.
36. Wanless M. // Diabetes Dialogue.- 1996.- №43.-P.22-24.
37. Корпачев В.В. // Аптека. - 1998.- №50.- С.9.
38. Корпачев В.В. // Аптека. - 1999.- №2.- С.5.
39. Корпачев В.В. // Ліки України. - 1999.- №1.- С.52-54.
40. Сільченкова О. // Науковий світ. – 2004.- №7.- С.13-14.

ЗАСТОСУВАННЯ ОРГАНІЧНИХ БАРВНИКІВ ДЛЯ ІДЕНТИФІКАЦІЇ БІЛКОВИХ ФРАКЦІЙ РІДИН ОРГАНІЗМУ, РОЗДІЛЕНИХ МЕТОДАМИ ЗОНАЛЬНОГО ЕЛЕКТРОФОРЕЗУ НА ТВЕРДИХ НОСІЯХ

Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького
Україна, 18031, м. Черкаси, бульвар Шевченка, 81

Вивчали ефективність використання органічних барвників для ідентифікації білкових фракцій сироватки крові, розділених методом електрофорезу на твердих носіях. Встановлено, що при розділенні білкових фракцій сироватки крові методом диск-електрофорезу в поліакриламідному гелі найдоцільніше використовувати такі барвники як Бромфеноловий синій та Кумасі R-250.

Изучали эффективность использования органических красителей для идентификации белковых фракций сыворотки крови, разделённых методом электрофоре́за на твёрдых носителях. Установили, что при разделении белковых фракций сыворотки крови методом диск-электрофоре́за в полиакриламидном геле наиболее целесообразно использовать такие красители как Бромфеноловый синий и Кумаси R-250.

The efficiency of the use of the organic paints for the identification of the protein fractions of the blood serum divided by the electrophoresis method on hard carriers was found out. It was established that painted mixtures such as Bromphenol blue and Kumasі R-250 are used when it is necessary to divide protein fractions of the blood serum by disk-electrophoresis method in poliacrilamid gel.

Ключові слова: білки, сироватка крові, диск-електрофорез, забарвлення електрофореграм.

Методи електрофорезу на твердих носіях широко використовують у клінічних та наукових дослідженнях для вивчення компонентного складу білків рідин і тканин організму [1; 2; 5; 12]. Ці методи є у достатній мірі інформативними, оскільки дають змогу оцінювати функціональний стан організму за особливостями міграції білкових фракцій та на основі пофракційного перерозподілу окремих індивідуальних білків, що входять до їх складу. Це, у значній мірі, може сприяти вдосконаленню діагностики цілого ряду захворювань, які супроводжуються порушенням білкового спектру рідин і тканин організму. Оскільки білки є не лише основою структури організму, але і основою його обміну та показником резистентності при дії різних пошкоджуючих факторів фізичної, хімічної чи бактеріологічної природи, вивчення зміни кількісного вмісту та пофракційного перерозподілу специфічних білків сироватки крові може складати значний інтерес.

Відомо, що в наукових і клінічних лабораторіях використовують зональний електрофорез на різних носіях, що дає змогу розділити білки рідин організму на цілий ряд фракцій у вигляді окремо локалізованих дуг преципітації.

Найчастіше у вигляді носіїв використовують фільтрувальний папір, плівки ацетату целюлози, різні гелі (агарові, крохмальні, поліакриламідні). Кожен з цих носіїв має свої особливості, які у значній мірі впливають на процес перерозподілу білкових фракцій рідин і тканин організму. Так, при використанні фільтрувального паперу, завдяки його високій пористості, яка значно перевищує розмір молекул, що розділяють, швидкість міграції білкових фракцій майже така ж як і у розчині. Це до певної міри стосується і плівок ацетату целюлози та агарових гелів, хоч пористість їх дещо нижча, ніж у паперу. При використанні у вигляді носія крохмальних гелів (КГ) та гелів поліакриламідів (ПААГ) важлива роль належить молекулярно-ситовому ефекту: швидкість міграції окремих білкових фракцій залежить не лише від нетто-заряду йону, але і від величини пор гелю, форми і розміру білкових молекул. Важливе значення має також вид взаємодії між матрицею гелю і йонами, що рухаються.

Характерним для сучасних методів електрофоре́зу є диференційований підбір носіїв залежно від мети дослідження: папір, поліакриламідні гелі, плівки ацетату целюлози використовують з клініко-діагностичною метою при розділенні білків рідин організму (сироватка крові, спінальна і синовіальна рідини); крохмальні гелі, агар і агарозу – при проведенні імуноелектрофоре́зу.

Крім носіїв, при розділенні компонентів рідин організму важливе значення має також застосування буферних систем, із відповідним значенням рН, умови проведення електрофоре́зу, нанесення проб досліджуваного матеріалу та ін.

Незаперечним є те, що важливим і відповідальним етапом роботи при розділенні білкових фракцій методом електрофоре́зу є ідентифікація отриманих фракцій, оскільки цей процес у значній мірі впливає на їх візуальну і кількісну оцінку. Всі сучасні методи забарвлення електрофореграм базуються на здатності органічних барвників вибірково зв'язуватися з окремими білковими фракціями у співвідношеннях, пропорційних кількісному вмісту в них білка. Важливою вимогою до барвників є їх висока специфічність, чутливість, легке відмивання фону та видалення надлишку після зв'язування з відповідною білковою фракцією. Відомо, що тверді носії, які використовують при електрофоре́зі, мають різний ступінь спорідненості до певних барвників, що значно ускладнює порівняльну характеристику кількісної оцінки одних і тих же показників, отриманих різними авторами.

Згідно з даними літератури [1; 4; 5; 10; 16], для ідентифікації білкових фракцій рідин і тканин організму, розділених методами зонального електрофоре́зу на твердих носіях, використовують велику кількість органічних барвників таких як: Бромфеноловий синій, Кислотний червоний, Амідо-чорний 10Б, Кумасі R-25 і G-250, Понсо S, Метилловий зелений, Азокармін, Кислотний фуксин та інші (Табл. 1.).

Крім того, є дані стосовно доцільності використання Нігрозину, Ліссаміну, Проціону RS [1], Оранжевого С, Бромкрезолового зеленого [2] та ін.

Переважає більшість цих барвників містить забарвлений аніон, який може зв'язувати катіонні групи білків (при рН нижчих значення їх ізоелектричної точки (pI)). Частина цих барвників має чітко виражену хімічну природу (Бромфеноловий синій, Бромкрезоловий зелений), інші (Амідо-чорний 10Б, Азокармін) складаються з суміші окремих барвників і можуть різнитися компонентним складом залежно від джерела отримання.

Головним барвником, що використовувався для ідентифікації білкових фракцій, розділених методом електрофорезу на різних носіях, до останнього часу був Бромфеноловий синій. Цей барвник широко використовують для ідентифікації білкових фракцій розділених методом електрофорезу на плівках ацетату целюлози (ПАЦ), агарових (АГ) і поліакриламідних (ПААГ) гелях, оскільки він має високу спорідненість до білкових фракцій, легко видаляється з ділянок носія, які не містять білків, що важливо при кількісній оцінці результатів електрофорезу. Бромфеноловий синій використовують також і як індикатор міграції білкових фракцій (додають до складу електродного буферу для візуальної оцінки швидкості руху їх під час електрофорезу). Важливим є те, що у зв'язаній з білками формі цей барвник у меншій мірі знебарвлюється, ніж у вільному стані, що запобігає значним втратам білків із дуг преципітації під час фіксації і відмивання зразків [3].

Такі барвники, як Кумасі R-250 і G-650, використовують при електрофорезі на поліакриламідному гелі та при електрофокусуванні білків. Ці барвники високочутливі і дають змогу виявити менше одного мкг білка у розділених зразках [1; 2; 7].

Ряд барвників характеризуються високою вибірковістю до окремих білкових фракцій. Так, Нігрозин має високу спорідненість до альбумінової фракції, Кумасі R-250 до пре- та постальбумінових фракцій [1; 11; 12].

В літературі є дані [4], що для забарвлення білкових фракцій, розділених на різних носіях, можна використовувати синтетичний триметиновий барвник – тетракалієву сіль біс-[1-(4-сульфобеніл)-3-карбоксипіразолон-5] триметоксаніну, що має тривіальну назву ПК-144. Цей барвник має високу спорідненість до білків, що важливо при пофракційному розділенні рідин із незначним їх вмістом (сеча, спінальна і синовіальна рідини). Чутливим методом ідентифікації є обробка електрофореграм йонами металів (Ag, Au), які зв'язуються з окремими фракціями, що дає змогу виявити їх локалізацію.

У літературі [2; 5; 6; 7; 8] наявні чисельні дані стосовно особливостей обробки електрофореграм після розділення білкових фракцій: електрофореграми обробляють денатуруючими реагентами (йони Cu^{2+} , CH_3COOH (W%) = 99,9), ТХО та інші). Денатуровані білки краще поглинають барвники і при знебарвленні фону та відмиванні надлишку барвника не відбувається втрат білків із забарвлених ділянок. Часто забарвлення і фіксацію білкових фракцій проводять одночасно. За цих умов денатуруючі реагенти (ZnSO_4 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, насичений Hg_2Cl_2 , ТХО, CH_3OH та ін.) включають до складу барвника.

Для забарвлення електрофореграм на різних носіях часто використовують багатокомпонентні суміші, які крім барвників, містять реагенти, що забезпечують не лише фіксацію білків у складі фракцій, але і підвищують спорідненість до них певного барвника (Табл. 1.).

Розчини для відмивання електрофореграм від надлишку барвника також мають різний склад, що залежить від компонентів фарбуючого розчину, виду носія, умов проведення електрофорезу, концентрації досліджуваних компонентів тощо. Деякі автори [5] пропонують специфічну обробку носіїв перед кількісною оцінкою результатів електрофорезу. Зокрема, з метою просвітлення забарвлених ділянок фореграм, які не містять білка, використовують $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (абс.) або 10-15% розчин гліцерину. Інколи гліцерин додають до складу фарбуючої суміші, що дає змогу ефективніше проводити сканування електрофореграм.

В літературі [9] наявні дані стосовно того, що забарвлення білкових фракцій і наступне знебарвлення фону електрофореграм можна значно скоротити, якщо скористатися електрофорезом, оскільки зазвичай, барвники несуть електричний заряд того чи іншого знаку. Під впливом електричного поля йони барвника проникають у носій до встановлення рівноваги між кількістю його, що адсорбується білковими фракціями, та вмістом у розчині, а при знебарвленні виходять із носія у розчин для відмивання.

Згідно з даними ряду авторів [1; 5; 6] тривалість забарвлення електрофореграм і відмивання фону у значній мірі залежить від виду носія та компонентного складу барвника. Так, при забарвленні Амідо-чорним 10Б тривалість забарвлення може складати від 2-3 хв. до 16 год. Кумасі блакитний G-250 при розчиненні у воді чи ТХО забарвлює білкові фракції, розділені на різних носіях, протягом 2-5 хв., а кумасі R-250 значно повільніше, однак утворює стійкіший комплекс, що запобігає втратам білкових фракцій при відмиванні забарвленого фону.

МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Враховуючи вище вказане, ми поставили за мету узагальнити дані літератури стосовно особливостей використання окремих органічних барвників для ідентифікації білкових фракцій сироватки крові, розділених методом електрофорезу на твердих носіях, та провести експериментальне дослідження для з'ясування ефективності використання таких барвників як: Бромфеноловий синій, Амідо-чорний 10Б, Понсо S і Кумасі блакитний R-250 при розділенні білків сироватки крові методом диск-електрофорезу на ПААГ.

Вибір барвників зумовлений тим, що їх найчастіше використовують при зональному електрофорезі на різних носіях, вони є у достатній мірі чутливими і високоспецифічними. Це стосується, в першу чергу, Кумасі блакитного R-250, для якого характерна висока спорідненість до окремих білкових фракцій порівняно з іншими барвниками [2; 10; 11].

Використання нами у вигляді носія гелю поліакриламідного (ПААГ) зумовлене тим, що, як вказувалося раніше, він має цілий ряд переваг порівняно з іншими носіями. У вигляді біоматеріалу використовували сироватку крові практично здорових людей (донорів) віком 22-25 років. Фракціонування білків сироватки крові проводили методом диск-

електрофорезу (за Ornstein і Davis), описаному Г. Маурером [12], з використанням приладу фірми “Реанал”, модель - 71 (ВНР). Розділення білків проводили у дисконтинуальній буферній системі, в якій носій (гель) з електродним буфером різняться за рядом параметрів (складом, концентрацією, іонною силою та значенням pH).

Застосування дисконтинуальних буферних систем забезпечує чітке розділення білкових фракцій внаслідок електрохімічного ефекту концентрування компонентів зразка та утворення чітко вираженої стартової зони, в якій концентрація зразка визначається регуляційною залежністю за Кольраушем. Для розділення білків використовували лужну буферну систему (ТРИС-НСІ-гліцинова, pH...8,3). Концентруючий гель готували на ТРИС-НСІ буфері (pH...6,7). Сепаруючий гель, відповідно, на цьому ж буфері (pH...8,9).

Для зменшення випаровування і запобігання підвищенню температури буферних розчинів у кюветних відділеннях та зміни pH, камери для електрофорезу поміщали в холодильник при температурі 4 °С. Перші 15 хв. сила струму (J) складала 2 мА на одну гелеву трубку з наступним підвищенням до 4-5 мА. Кожна дослідна проба містила 0,5 мкг білка. Розділення проводили протягом 1,5 год. Візуальну оцінку швидкості міграції білкових фракцій проводили за допомогою індикаторного барвника - 0,1% водного розчину Бромфенолового синього. Камери для електрофорезу відключали від джерела живлення, коли смужка індикаторного барвника досягала відстані 3-5 мм від анодного кінця гелю. Після цього гелі видаляли із скляних трубок у кристалізатори з фіксуєчим розчином за допомогою струменю води, який пропускали між гелем і стінками трубок та переносили в окремі пронумеровані пробірки з фарбуючим розчином. Тривалість забарвлення гелів окремими барвниками визначали згідно з рекомендаціями, наведеними в літературі [5; 12; 13].

Для видалення надлишку барвника гелі відмивали, за методикою описаною Г.Маурером, відповідними розчинами (див. Табл.1.), які періодично змінювали, до повного знебарвлення фону. У цьому ж розчині гелі зберігаються тривалий час без зміни вмісту білкових фракцій, зв'язаних з барвником, оскільки спорідненість його до білка вища, ніж до вільного гелю.

Кількісну оцінку отриманих фракцій проводили двома методами із застосуванням денситометрії та елюювання.

Прозорість ПААГ після відмивання фону дає змогу використовувати пряму денситометрію, яку проводили на мікрофотометрі МФ-4, обладнаному самописцем Н-37. Розшифровування денситограм здійснювали враховуючи відносну рухливість трансферину, яку приймали за одиницю [12]. Цей метод кількісної оцінки простий і надійний, хоч має і ряд недоліків, головним з яких є те, що площа піків, які утворюються при скануванні гелів залежить від відстані, яку проходить промінь у тому чи іншому місці циліндричного гелю. Тому денситометрія не дає змоги дати точну кількісну оцінку результатів. Надійнішим у цьому плані є метод елюювання забарвлених білкових фракцій з їх наступною фотоелектроколориметрією, який пропонують ряд авторів [2; 12; 14].

Суть методу полягає в тому, що із електрофореграм вирізають окремі забарвлені фракції і поміщають їх в пронумеровані пробірки. Із частини гелю, що знаходиться нижче межі індикаторного барвника, вирізають частину гелю, яка не містить білка (контроль). У всі пробірки додають елююючий розчин (0,01 н – 0,1 н NaOH, 0,1 н NaHCO₃), тривалість елюювання складає від 24 до 48 год. Максимум екстинкції елюатів знаходиться в межах $\lambda = 590-620$ нм для КФК-2. Інтенсивність забарвлення елюатів, як правило, стійка протягом тривалого часу та пропорційна кількості білка. Лінійна залежність зберігається в межах 2-125 мкг білка у фракціях.

Для прискорення елюції можна використовувати гомогенізацію окремих ділянок гелю та екстрагування 0,1 н NaOH з наступним центрифугуванням. За цих умов процес елюювання скорочується до 2-3 годин, що дає змогу уникнути втрати білків із забарвлених ділянок гелю.

РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ

У Табл. 1 наведено коротку характеристику органічних барвників, які, згідно з даними літератури, використовують для забарвлення електрофореграм, отриманих на різних носіях.

Таблиця 1

Барвник	Варіанти компонентного складу (А, Б, В)	Вид носія	Фіксатор	Трива-лість забарвл.	Суміш для відмивання	Автори
Бром-фено-ловий синій	А. 0,1% р-н в C ₂ H ₅ OH, нас. Hg ₂ Cl ₂	Папір, ПАЦ, ПААГ	Барвник фіксатор	10 хв.	H ₂ O	[5; 6]
	Б. 0,1г, 50 мл CH ₃ COOH, 50г ZnSO ₄ в 1 л H ₂ O	ПААГ, АГ, КГ	Барвник фіксатор	16 год.	2% CH ₃ COOH, 2% CH ₃ COONa	[5; 6; 13; 15]
	В. 0,1г в 1 л 10% CH ₃ COOH	ПААГ	Барвник фіксатор	20 хв.	7% CH ₃ COOH	[5; 6; 15]
	Г. 0,5г, 10г Hg ₂ Cl ₂ до 1 л 0,5% CH ₃ COOH	Папір	Барвник фіксатор	10-15 хв.	0,5% CH ₃ COOH	[15]
Амідо-чорний 10Б	А. 10 г у 1 л 7% CH ₃ COOH	ПААГ	Барвник фіксатор	20 хв.	7% CH ₃ COOH	[15]
	Б. 0,5г у суміші CH ₃ OH, H ₂ O, CH ₃ COOH (5:5:1)	КГ, ПААГ, папір	Барвник фіксатор	2-3 хв.	суміш CH ₃ OH, H ₂ O, CH ₃ COOH (5:5:1)	[1; 5; 16]
	В. 1,0г у 1 л 7% CH ₃ COOH	Папір, ПААГ, КГ, АГ	10% ТХО	20 хв.	7% CH ₃ COOH	[6; 7; 8; 10; 12; 15]
	Г. 1г, 27 мл CH ₃ COOH, 6,12 г CH ₃ COONa 100 мл гліцерину у 1 л H ₂ O	КГ, АГ, ПАЦ	Барвник фіксатор	2-3 год.	2% CH ₃ COOH і 15% гліцерин	[15]
	Д. 0,1г, 900 мл CH ₃ OH, 100 мл CH ₃ COOH	ПААГ, ПАЦ	10 хв. у 10% CH ₃ COOH	60 хв.	Суміш CH ₃ OH і CH ₃ COOH (9:1)	[7; 8; 15]
Мети-ловий зелений	0,1 г у 1 л H ₂ O	АГ, ПААГ	7% CH ₃ COOH	20 хв.	7% CH ₃ COOH	[17]

Понсо S	А. 0,2 г у 3% ТХО до 100 мл	АГ, ПАЦ, ПААГ	3% ТХО	60 хв.	5% CH ₃ COOH	[7; 8]
	Б. 0,5 г в 10% сульфосаліциловій кислоті	ПААГ, ПАЦ, АГ	Барвник фіксатор	5-10 хв.	10% сульфосаліци-лова кислота	[4; 12]
Кислот-ний фуксин	2 г у суміші CH ₃ OH, H ₂ O і CH ₃ COOH (5:4:1)	АГ	10% CH ₃ COOH	15 хв.	10% CH ₃ COOH	[7; 8]
Кумасі блакит-ний R-250	А. 0,1 г, 30 мл C ₂ H ₅ OH, 30 г ТХО і до 100 мл H ₂ O.	ПААГ	Барвник фіксатор	20 хв.	7% CH ₃ COOH	[10; 11; 12]
	Б. 0,25% у суміші CH ₃ OH, CH ₃ COOH і H ₂ O (5:1:5)	ПААГ, КГ, АГ	Барвник фіксатор	30 хв.	суміш CH ₃ OH, CH ₃ COOH і H ₂ O (5:1:5)	[15]
ПК-144 (синтетичний триметинний барвник)	1 г, 3 г сульфосаліцилової к-ти, 3 г ТХО в 1 л H ₂ O	ПААГ, ПАЦ	Барвник фіксатор	5-10 хв.	5-7% CH ₃ COOH	[4; 12]

Як видно з даних Табл. 1 для ідентифікації білкових фракцій рідин організму, розділених методом електрофорезу на твердих носіях, використовують велику кількість органічних барвників. Всього згідно з даними, наведеними в роботах вітчизняних та зарубіжних авторів, з цієї метою використовують більше 30 органічних барвників. Барвники, як правило, входять до складу фарбуючих розчинів, які містять певні складові компоненти, що забезпечують фіксацію білкових фракцій і стабілізацію барвника. Крім того, різні автори використовують специфічні багатокомпонентні фарбуючі суміші, на основі одного й того ж барвника, які можуть мати різну чутливість до окремих білкових фракцій. Одні з цих барвників є універсальними і можуть бути використані для забарвлення білкових фракцій, розділених на різних носіях, а для інших характерна висока вибірковість і специфічність лише до окремих носіїв.

Так, водні розчини Бромфенолового синього з додаванням CH₃COOH (W(%)=99,9) використовують для забарвлення електрофореграм, розділених на папері, ПААГ, АГ.

Додавання до розчину Бромфенолового синього ZnSO₄ і CH₃COOH (W (%) = 99,9) застосовують для забарвлення білкових фракцій, розділених методом електрофорезу на плівках ацетату целюлози. Незважаючи на значну тривалість забарвлення (12 год.) застосування цього барвника дає змогу отримати стійкі комплекси з біолігандами, що робить можливим тривале зберігання забарвлених препаратів.

Амідо-чорний 10Б і тотожний йому Синьо-чорний барвник використовують для забарвлення АГ і ПААГ та при імуноелектрофорезі. Цей барвник є значно чутливішим порівняно з іншими.

Ряд барвників, які містять токсичні сполуки (Hg₂Cl₂, CH₃OH) мають обмежене застосування, хоч згідно з даними літератури є у достатній мірі ефективними.

На основі аналізу даних літератури, а також попередніх власних досліджень, нами було відібрано барвники, компонентний склад яких давав

змогу з максимальною ефективністю проводити кількісну оцінку електрофореграм. Так, розчин Амідо-чорного 10Б ми готували на основі варіанту Б (див. Табл. 1.), однак у деякій модифікації (0,5 г в 1 л 10% CH₃COOH), оскільки при використанні запропонованого авторами компонентного складу фарбуючої суміші значну проблему складало знебарвлення фону: практично не вдавалося отримати абсолютно безбарвний фон, що ускладнювало кількісну оцінку отриманих результатів методом денситометрії. Для відмивання барвника, не зв'язаного з білками, застосовували 7% CH₃COOH. Бромфеноловий синій використовували згідно з компонентним складом варіанту В (див. Табл. 1.), Понсо S і Кумасі R-250 – відповідно варіант А (див. Табл. 1.).

Як вказувалося раніше, важливе значення при розділенні білків методом зонального електрофорезу має вид носія. Використання у вигляді носія ПААГ дає змогу розділити білки сироватки крові на ряд фракцій, кількість яких залежить від багатьох факторів. В першу чергу, це стосується умов проведення електрофорезу (рН буферного розчину, кількості нанесеного зразка, сили струму та ін.). Крім того, на думку ряду авторів, важливе значення можуть мати генетичні характеристики індивідумів та наявність певних видів метаболічних розладів [1; 2].

При застосуванні цього виду носія, як правило, отримують 12-25 фракцій [17]. Інші автори [18] вказують на можливість розділення білків сироватки крові на 25-30 фракцій.

В умовах нашого експерименту після електрофоретичного розділення на електрофореграмах було ідентифіковано 15-17 білкових фракцій, які згідно з таблицею відносної електрофоретичної рухливості, для зручності їх кількісної оцінки, було розділено на 7 зон:

Таблиця 2

№ п/п	Зони, виділені на фореграмах	Відносна електрофоретична рухливість
1.	Преальбуміни	2,7 – 2,35
2.	Альбумін	2,0 – 1,86
3.	Постальбуміни	1,7 – 1,23
4.	Трансферин	1,0 – 0,9
5.	Посттрансферини	0,86 – 0,66
6.	Швидкі глобуліни	0,56 – 0,16
7.	Повільні глобуліни	0,09 – 0,03

Кожна з цих зон містить певну кількість білкових фракцій, що відповідають електрофоретичній рухливості альбуміну, α₁-, α₂-, β₁-, β₂- і γ-глобулінів, які складають білковий спектр сироватки крові. Ці фракції, в свою чергу, є гетерогенними і містять характерні для них індивідуальні білки. Так, преальбумінова фракція містить, так звані, парапротеїни, вміст яких зазнає закономірних змін при різних видах патології, а також частину α₁- і α₂-ліпопротеїнів. Постальбумінова фракція містить орозомукоїд, α₁-антитрипсин, гемопексин та ін. Гетерогенними є й інші фракції, до складу яких входять трансферин, гаптоглобін, β-ліпопротеїни, імуноглобуліни та інші білки.

Враховуючи це, висока розділяюча здатність ПААГ, зумовлена його властивостями, має важливе значення при діагностиці ряду захворювань, які супроводжуються різноплановими змінами кількісного вмісту та якісного складу індивідуальних білків, що входять до складу окремих білкових фракцій, які можуть називатися неоднозначних, різнонаправлених змін.

Для співставлення ефективності використання органічних барвників, при розділенні білкових фракцій рідин організму, нами було проведено експериментальне дослідження, у якому з'ясувалася частота виявлення окремих білкових фракцій залежно від виду барвника, що застосовується для їх ідентифікації. Отримані результати узагальнені у Табл. 3.

Таблиця 3

№ п/п	Зони відносної електрофоретичної рухливості білків сироватки крові	Частота виявлення окремих білкових фракцій (%)			
		Бромфеноловий синій	Понсо S	Амідо-чорний 10Б	Кумасі R-250
1.	Преальбуміни (фінішна зона)	–	35,7 ± 1,24	–	74,0 ± 0,32
2.	Альбумін	100	100	100	100
3.	Постальбумін	48,0 ± 1,26	36,4 ± 1,23	26,4 ± 1,34	42,0 ± 0,93
4.	Трансферин	100	100	100	100
5.	Посттрансферини	43,0 ± 2,43	34,0 ± 1,76	40,7 ± 0,94	37,4 ± 1,23
6.	Швидкі глобуліни	100	100	100	100
7.	Повільні глобуліни (стартова зона,)	84,6 ± 1,24	58,7 ± 2,76	66,3 ± 0,94	57,3 ± 1,42

Як видно з даних таблиці, при забарвленні дослідних зразків Бромфеноловим синім і Амідо-чорним 10Б не виявляється преальбумінова фракція, в той час як застосування Кумасі R-250 і Понсо S дають змогу отримати у цій зоні кілька дуг преципітації з відносною електрофоретичною рухливістю 2,7 – 2,35. Частота виявлення цих фракцій складає відповідно 74% і 35,7%.

Фракція альбуміну ідентифікується при застосуванні всіх барвників, частота виявлення її складає 100%, однак спорідненість окремих барвників до цієї фракції різна, про що свідчить кількісна оцінка електрофореграм (Табл. 4.). Найвищу спорідненість до цієї фракції виявлено для Кумасі R-250, достатньо високу для Бромфенолового синього і дещо нижчу для решти барвників.

Постальбумінові фракції, з відносною електрофоретичною рухливістю 1,7 – 1,23, було виявлено при забарвленні ПААГ Бромфеноловим синім, Понсо S, Амідо-чорним 10Б і Кумасі R-250, частота виявлення їх відповідно 48,0; 36,4; 26,4 і 33,6%. Разом з тим Амідо-чорний 10Б і Понсо S дають слабке забарвлення цих фракцій, що не дає змогу провести їх кількісну оцінку методом елюювання.

Що стосується решти білків, то трансферин, посттрансферини, швидкі і повільні глобуліни були ідентифіковані за допомогою всіх барвників, які

використовували для забарвлення. Суттєва різниця стосується частоти виявлення окремих фракцій посттрансферину, швидких і повільних глобулінових фракцій при забарвленні Бромфеноловим синім і Амідо-чорним 10Б, що мають високу спорідненість до них. Це дещо суперечить літературним даним стосовно вищої чутливості до цих фракцій Кумасі R-250, порівняно з іншими барвниками [11]. В умовах нашого експерименту чутливість методу при застосуванні цього барвника дещо нижча, що можна пояснити перекриттям окремих фракцій, внаслідок виявлення слідових кількостей білка на їх межі, що ускладнює ідентифікацію кожної з них. Свідченням цього є виявлення преальбумінової фракції, яку не вдається ідентифікувати за допомогою решти барвників. Висока спорідненість Кумасі R-250 до пре- і постальбумінових фракцій вказує на доцільність використання його для ідентифікації цих фракцій при діагностиці захворювань, що супроводжуються значним перерозподілом індивідуальних білків, які входять до їх складу (α_1 - і α_2 -ліпопротеїни, α_1 -орозомукоїд, α_1 -антитрипсин та ін.).

На визначення вмісту окремих білкових фракцій сироватки крові, розділених електрофорезом на ПААГ, важливе значення має метод їх кількісної оцінки. Так, при застосуванні елюювання преальбумінова фракція виявляється у слідових кількостях, що не дає змоги провести визначення їх кількісного вмісту за допомогою фотоелектроколориметрії. Крім того, при застосуванні цього методу важко виокремити індивідуальні білки, що входять до складу окремих білкових фракцій. У цьому плані надійнішим є пряме денситометрування гелів, незважаючи на його деякі недоліки, на яких наголошувалося раніше.

Для кількісної порівняльної характеристики ефективності використання органічних барвників нами було відібрано фракції, виявлені як при денситометрії, так і при елюції: альбумінову, постальбумінову (містить основну кількість α_1 - і α_2 -глобулінів), трансферінову і посттрансферінову, де локалізована основна кількість β -глобулінів, та фракцію γ -глобулінів.

Дані стосовно кількісного вмісту окремих білкових фракцій сироватки крові, розділених методом диск-електрофорезу в ПААГ, при забарвленні різними органічними барвниками, представлені в Табл. 4.

Таблиця 4

Барвники	Стат. показник	Альбуміни	Глобуліни				
			α_1	α_2	β_1	β_2	γ
Бромфеноловий синій	Mc ± m	56,73 ± 1,23	4,23 ± 0,28	11,5 ± 0,36	9,25 ± 0,76	3,85 ± 0,24	14,72 ± 1,34
Амідо-чорний 10Б	Mc ± m	54,42 ± 1,42	3,84 ± 0,32	10,4 ± 0,43	8,90 ± 1,24	3,90 ± 0,92	12,4 ± 0,64
Понсо S	Mc ± m	53,24 ± 1,43	4,72 ± 0,93	8,73 ± 0,37	8,61 ± 0,76	3,64 ± 1,24	12,3 ± 0,84
Кумасі R-250	Mc ± m	59,87 ± 0,37	4,64 ± 0,12	9,3 ± 1,2	8,43 ± 0,74	3,27 ± 0,43	11,83 ± 0,62

Як видно з даних таблиці, найвищі значення кількісного вмісту альбуміну (59,87%) отримані при використанні для забарвлення гелів барвника Кумасі R-250, дещо нижчі значення отримані при використанні інших барвників.

При кількісній оцінці глобулінових фракцій виявлено, що вищі абсолютні значення вмісту їх отримано при забарвленні Бромфеноловим синім і Амідочорним 10Б. При використанні таких барвників, як Понсо S і Кумасі R-250 абсолютні значення кількісного вмісту цих фракцій дещо нижчі, однак різниця не є суттєвою і лежить в межах похибки методу.

Таким чином, на основі проведених досліджень можна зробити висновки:

1. Для забарвлення електрофореграм, отриманих методом диск-електрофорезу в ПААГ, можна використовувати усі досліджувані нами барвники, однак чутливість методу вища при застосуванні Бромфенолового синього і Кумасі R-250.
2. Вид барвника суттєво впливає на кількісну оцінку електрофореграм. Різниця інтенсивності забарвлення окремих фракцій очевидно пов'язана з різним ступенем спорідненості барвників до окремих індивідуальних білків, які входять до складу білкових фракцій.
3. Для забарвлення електрофореграм доцільним є використання багатокомпонентних розчинів, які містять барвники, фіксатори та просвітлювачі.

ЛІТЕРАТУРА

1. Ларский Э.Г. Современные методы электрофореза (обзор литературы) // Лаб. дело. – 1990. - № 9. - С. 4-11.
2. Троицкий Г.В. Электрофорез белков. – Харьков: Изд-во Харьк. ун-та, 1962. – С. 201-234.
3. Monere C. Clin. Wochenschr, 1956. – 34. – С. 100-110.
4. Миронов О.Л., Билобров В.М. и др. Применение триметинового красителя для окрашивания белков после электрофореза на ацетате целлюлозы. // Лаб. дело. – 1990. - № 6. - С. 9-11.
5. Биохимические методы исследования в клинике. Справочник. Под ред. Покровского А.А. – М.: Медицина, 1989. – С. 65-74.
6. Практикум по биохимии. Под ред. Меньшиковой Н.П., Северина С.Е. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1999. – С. 120-135.
7. Davis R.H., Copenhaver J.H., Carver M.J. Quantitation of stained proteins in polyacrylamide gels. Anal. Biochem., 1974. - 615. - p. 58-61.
8. Ornstein L. Disc electrophoresis I. Background and theory. Ann. N.J. Acad. Sci. 1964. - 321. - p. 121-127.
9. Корытов М.В., Калачёва Е.А. Прибор для электрофоретического окрашивания и обесцвечивания плоских ПААГ. // Лаб. дело. – 1986. - № 4. - С. 231-232.
10. Аврунин А.С., Четверикова Т.Д. К вопросу о целесообразности использования амидо-чёрного 10В и кумасси R-250 бриллиантового голубого для окраски диск-электрофореграм сыворотки крови. // Лаб. дело. – 1986. - № 2. - С. 100-101.
11. Бееке Б. В кн.: Руководство по количественному иммуноэлектрофорезу. – М., 1997. – С. 11-42.
12. Маурер Г. Диск-электрофорез: теория и практика электрофореза в полиакриламидном геле. – М.: Мир, 1986. – С. 140-156.
13. Колб В.Г., Камышников В.С. Клиническая биохимия (пособие для врачей-лаборантов). – Минск: Беларусь, 1996. – С. 5-12.
14. Wong P., Barbean A., Rosse A. // Analyt. Biochem. – 1985 – Vol. 150. - № 2 p. 288-293.
15. Біологічна хімія. Практикум. Виноградова Р.П., Кучеренко Н.Е., Литвиненко А.Р. та ін. – К.: Вища школа, 1997. – С. 134-157.
16. Васильева Е.Д. Электрофорез белков в ацетилкромхальном геле. // Лаб. дело. – 1968. - № 4. - С. 236-238.
17. Reisfeld R.A., Lewis U.J., Williams D.E. Disc electrophoresis of basic proteins and peptides on polyacrylamide gels. Nature, 1962. - 281. - p. 195-198.
18. Pastewska J.V. Neers A.T. et al Clin. Chim-Acta. - 1996. - vol. 14. - p. 219-226.

ВИКОРИСТАННЯ ТИТАН НІТРИДНОГО ІНДИКАТОРНОГО ЕЛЕКТРОДА ДЛЯ АМПЕРОМЕТРИЧНОГО ТИТРУВАННЯ ХРОМУ(VI)

Черкаський національний університет ім.Б. Хмельницького,
Україна, 18000 Черкаси, бульвар Шевченка, 81

Запропонована установка для амперометричного титрування із селективним тонкоплівковим титан нітридним індикаторним електродом з електродною системою, винесеною за межі посуду титрування. Переваги конструкції електродної системи в тому, що забезпечується безперервна циркуляція аналізованого розчину, чим досягається постійне оновлення приелектродного шару і сталість дифузійного струму електрохімічного процесу на електроді. Незмінність умов перебігу електрохімічної реакції протягом усього часу титрування дозволяє одержувати відтворювані криві титрування з чіткою точкою перегину. Робота індикаторного електроду перевірена на системі дикалій дихромат(VI) – калій гексацианоферат(II) на фоні хлоридної кислоти і розроблена методика кількісного визначення дихромат(VI)(2–)-йонів у штучних сумішах.

Предложена установка для амперометрического титрования из селективным тонкопленочным титан нитридным индикаторным электродом с электродной системой, вынесенной за пределы посуды для титрования. Преимущества конструкции электродной системы в том, что обеспечивается постоянная циркуляция анализируемого раствора, чем достигается постоянное обновление приэлектродного слоя и постоянство диффузионного тока электрохимического процесса на электроде. Неизменность условий протекания электрохимической реакции на протяжении всего времени титрования позволяет получать воспроизводимые кривые титрования с четкой точкой перегиба. Работа индикаторного электрода проверена на системе дикалий дихромат(VI) – калий гексацианоферрат(II) на фоне хлоридной кислоты и разработана методика количественного определения дихромат(VI)(2–)-ионов в искусственных смесях.

It is proposed a plant for amperometric titration by selective thin-film titanium – nitride indicator electrode with an electrode system, removed outside of titration ware limits. Advantage of the electrode system construction lies in the constant circulation of analyzable solution, which ensures constant renewal of byelectrode layer and constancy of a diffusive current of electrochemical process on an electrode. The invariance of conditions of an electrochemical response passing during all the time of titration allows to replicated curves of titration with a legible inflection point. The activity of an indicator electrode has been tested on a system dipotassium dichromat(VI)–potassium hexacianoferrate(II) system on a background of muriatic acid, and it has been developed the quantitative determination procedure of dichromat(VI) (2–)-ions in synthetic mixtures.

Ключові слова: амперометричне титрування, титрант, тонкоплівковий селективний індикаторний електрод, безперервна циркуляція, електродна реакція, циклічна вольтамперограма, криві амперометричного титрування, точка перегину, модельний розчин.

Пошуки нових електродних матеріалів – головна проблема сучасної електроаналітичної хімії. Електроди повинні відповідати досить жорстким вимогам, які повністю важко задовольнити. Незамінним матеріалом для електродів, які працюють в анодній ділянці, є платина. В останні роки стали

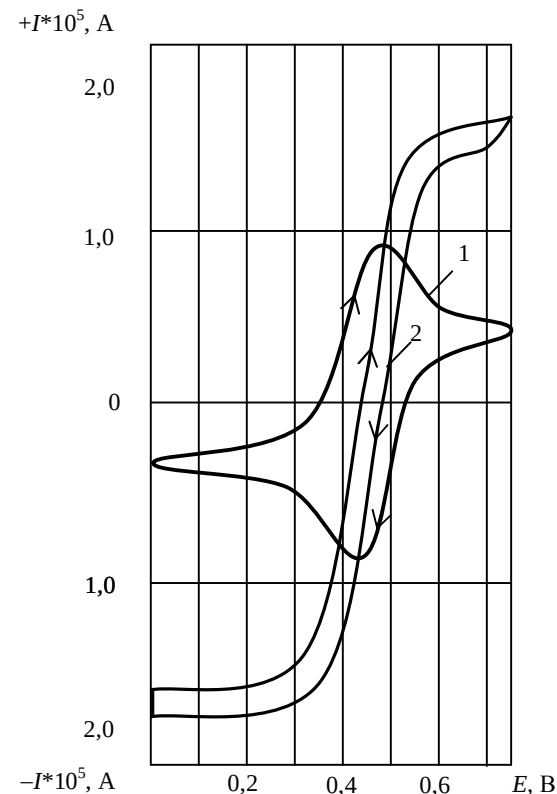


Рис. 1. Циклічні вольтамперограми для еквімолярної суміші розчинів $K_4[Fe(CN)_6]$ і $K_3[Fe(CN)_6]$ у нерухомому розчині (1) та при циркуляції розчину (2).

використовувати електродні матеріали на основі вуглецю. Але область застосування цих матеріалів досить обмежена порівняно із платиною. Нині увагу дослідників привернули плівкові електроди, одержані шляхом

напилення на підкладинку з інертного матеріалу тонкого шару металів чи електропровідних сполук.

Нами була виявлена висока селективність титан нітридного (TiN) електроду до проходження на ньому реакцій за участю окисно-відновної пари $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$. Циклічні поляризаційні криві, зняті на титан нітридному електроді у розчині, що містив компоненти пари $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ у концентрації речовини $1 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³, показані на рисунку 1. Для зйомки поляризаційних кривих було використано полярограф ПА-2.

Поляризаційні криві засвідчують високий ступінь оборотності електрохімічного процесу $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$.

Виявлено, що такі окред-системи, як $\text{I}_2/2\text{I}^-$, $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, хінон/гідрохінон, які на платиновому електроді ведуть себе як оборотні, на електроді з титан нітриду взагалі не проявляють ніякої електрохімічної активності.

Зняті циклічні вольтамперні криві (рис. 1) дозволили вибрати робочий потенціал для окисно-відновного титрування дикалій дихромату(VI) стандартним розчином $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ у районі площадки дифузійного струму окиснення $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ -йона. Цей робочий потенціал у наших дослідках становив +0.7 В.

Відомо [1, 2, 3], що титан мононітрид має змішаний тип ковалентного і металічного зв'язків і електропровідні властивості титан нітридної плівки залежать від складу основи, на яку вона нанесена. Тому метою цієї роботи є дослідження можливостей використання титан мононітридної плівки, нанесеної на скляну підкладинку, як матеріалу індикаторного електроду для амперометричного титрування за методом окиснення-відновлення, зокрема, вибрали систему дихромат(VI)(2-)-йон – гексаціаноферат(II)-йон.

Для дослідження використали зразки титан мононітриду, нанесені у вигляді тонкої плівки на скляну основу за технологією йонно-плазмового напилення на установці “Булат-2” у лабораторії вакуумних технологій Черкаського державного технологічного університету.

З реактивів застосовували хлоридну кислоту HCl марки “х.ч.”, дикалій дихромат(VI) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ – “х..ч.”, калій гексаціаноферат(III) $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – “ч.д.а.”, калій гексаціаноферат(II)–вода(1/3) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ – “ч.д.а.” і бідистильовану воду.

Розчин хлоридної кислоти HCl з молярною концентрацією речовини гідроген хлориду HCl 1 моль/дм³ готовили на бідистильованій воді і використовували як фоновий електроліт.

Первинний стандартний розчин дикалій дихромату(VI) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ з молярною концентрацією речовини еквівалента 0.01 моль/дм³ ($f_{\text{екв}}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 1/6$) готовили на бідистильованій воді за точною наважкою. Розчини з меншими молярними концентраціями речовини еквівалента $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ готовили з вихідного шляхом розбавлення, використовуючи мірні колби і піпетки, калібрування яких перевіряли.

Розчин калій гексаціаноферату(III) марки “ч.д.а.” готовили за точною наважкою з молярною концентрацією речовини $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 0.01 моль/дм³ і використовували як вихідний для приготування робочих розчинів з молярними концентраціями $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 0.001 моль/дм³ і менше шляхом розбавлення вихідного розчину розчином фонового електроліту та бідистильованою водою.

Розчин калій гексаціаноферат(II)–вода(1/3) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ містить комплексний $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ -аніон, відносно стійкий у водних розчинах. Але при довготривалому зберіганні його у розчинах проходять досить складні процеси [4]. Тому розчин $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ завжди брали свіжоприготовлений. Розчин $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ готували за точною наважкою з молярною концентрацією речовини $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 0.01 моль/дм³ і брали вихідним для приготування робочих розчинів з молярними концентраціями речовини $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 0.001 моль/дм³ і менше шляхом розбавлення вихідного розчину розчином фонового електроліту та бідистильованою водою.

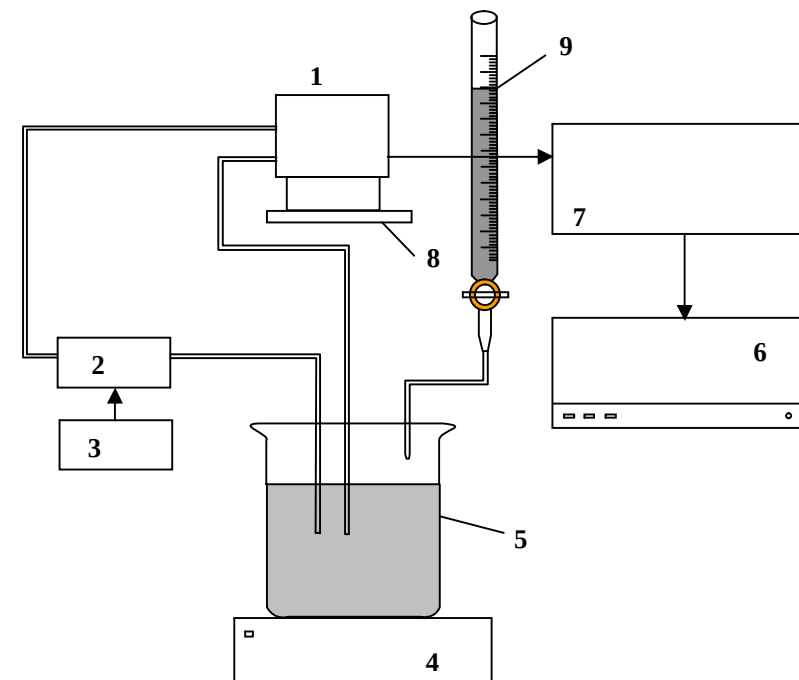


Рис. 2. Загальна схема установки:

1 – корпус проточного датчика із вбудованим аргентум хлоридним електродом, 2 – циркуляційний насос, 3 – блок керування насосом, 4 – магнітна мішалка, 5 – стакан з досліджуванним розчином, 6 – реєструючий двокоординатний потенціометр, 7 – полярограф, 8 – робочий електрод, 9 – бюретка.

Дослідження роботи індикаторного електроду проводили на установці, схему якої подано на рис. 2. Це один із запропонованих варіантів установки

для амперометричного титрування, що використовує виносний датчик із тонкоплівковим титан нітридним індикаторним електродом. Таким чином, особливістю установки є те, що електродна система винесена за межі посуду титрування.

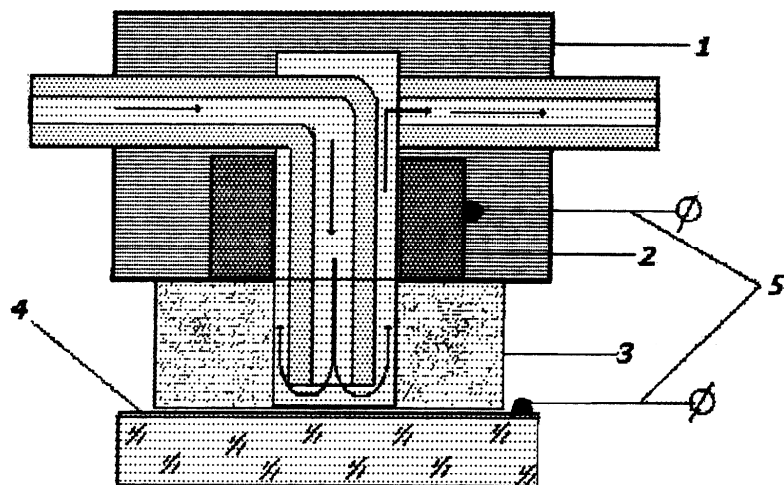
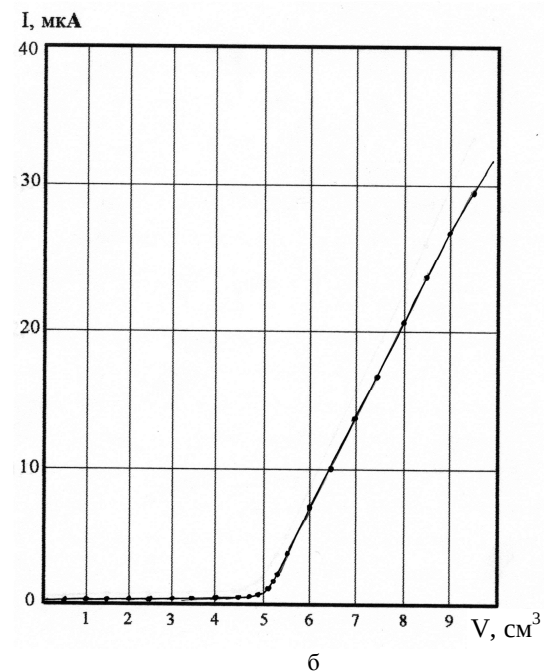
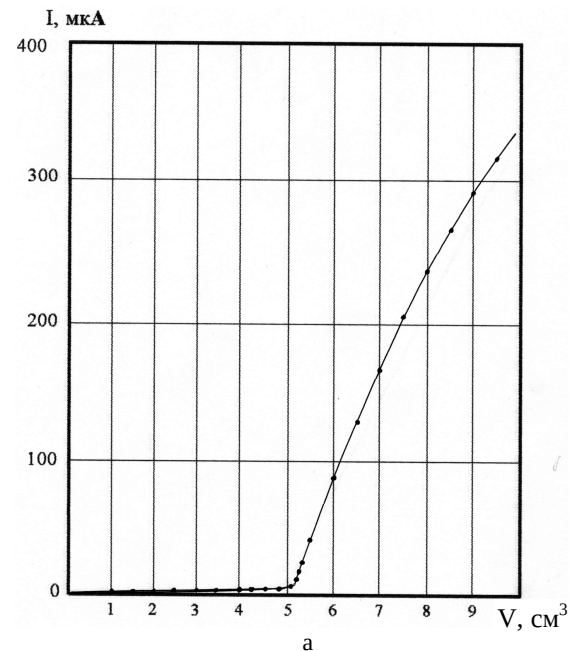


Рис. 3. Схема проточного двохелектродного датчика:

1 – корпус, 2 – аргентум хлоридний електрод, 3 – силіконова шайба, 4 – робочий електрод, 5 – електричні виводи.

Окремо конструкцію датчика показано на рис. 3. Він мав вбудований аргентум хлоридний електрод, виконаний у формі порожнистого срібного циліндра, на внутрішній поверхні якого попередньо формувалося покриття з аргентум хлориду шляхом анодного окиснення в 1 М розчині хлоридної кислоти при густині струму 1 А/дм².

До поверхні титан нітридного зразка притискувався датчик із вбудованим аргентум хлоридним електродом, ущільнення досягалося за рахунок силіконової шайби, а підведення струму здійснювалось за допомогою пружного контакту. Робочий отвір шайби мав діаметр 1.5 мм, що визначало робочу площу електрода, рівну 1.7 мм². Датчик із електродами – це конструктивно відокремлений вузол, робочий розчин до якого надходить по поліетиленовому трубопроводу, внутрішній діаметр якого рівний 0.4 мм. Після контакту з електродами робочий розчин повертається в посудину для титрування. Циркуляція розчину здійснюється зі швидкістю 1 см³ за 1 хв за допомогою циркуляційного насоса 2. Оскільки робочий об'єм датчика разом з об'ємом підвідної трубки становив лише декілька кубічних міліметрів, то розчин із посуду для титрування досягав електродів датчика за 5 с з моменту вмикання насоса. Така конструкція електродної системи має ті переваги, що забезпечує безперервну циркуляцію аналізованого розчину, чим досягається



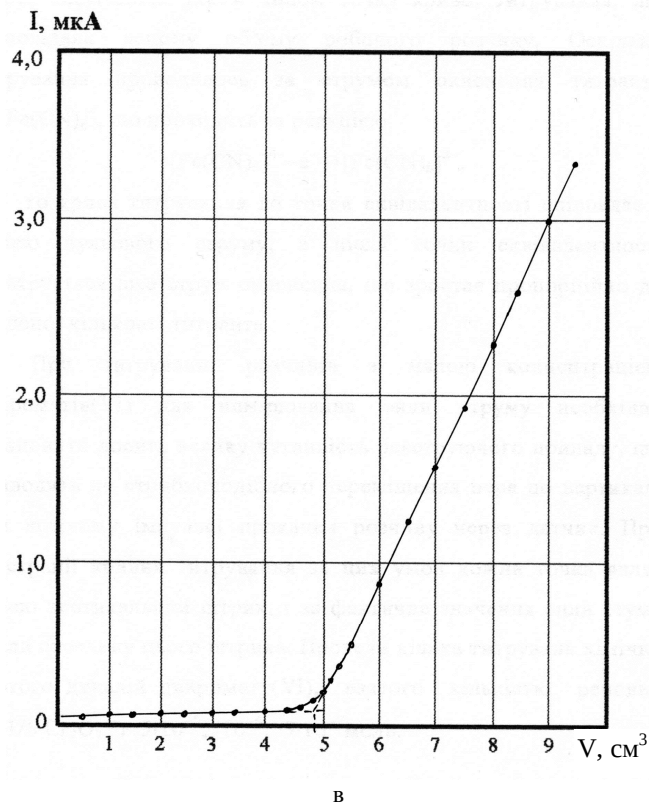


Рис. 4. Криві амперометричного титрування:

- а – $5 \cdot 10^{-5}$ моль $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ -йона розчином $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ з молярною концентрацією речовини 0.01 моль/дм³;
- б – $5 \cdot 10^{-6}$ моль $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ -йона розчином $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ з молярною концентрацією речовини 0.001 моль/дм³;
- в – $5 \cdot 10^{-7}$ моль $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ -йона розчином $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ з молярною концентрацією речовини 0.0001 моль/дм³.

постійне оновлення приелектродного шару. Це дозволяє фіксувати стабільний дифузійний струм електрохімічного процесу, що відбувається на електроді. Незмінність умов проходження реакції протягом усього часу титрування, у свою чергу, дозволяє одержувати відтворювані криві титрування з чіткою точкою перегину.

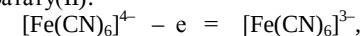
З метою тестування роботи запропонованої установки для амперометричного титрування записали поляризаційні криві для стандартного розчину $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ з молярною концентрацією речовини 0.001 моль/дм³. Поляризаційні криві записувались за допомогою двокоординатного реєструючого потенціометра типу ЛКД. При зйомці

циклічних вольтамперограм поляризації електродів здійснювалась у режимі лінійної розгортки потенціалу, напрям та швидкість якої задавались і підтримувались полярографом РА-2. Одержані криві амперометричного титрування показані на рисунку 4 (а, б, в).

“Глухий” дослід, тобто титрування розчину дикалій дихромату(VI) у бідистильованій воді, проводили стандартним розчином калій гексаціаноферату(II) на фоні 1 М розчину хлоридної кислоти. Концентрацію титранту в розчині змінювали від 0.01 до 0.0001 моль/дм³.

Для одержування кривої амперометричного титрування використали такий прийом титрування: титрант додавали однаковими порціями з мікrobюретки, зміщуючи при цьому перо реєструючого потенціометра на 1 см, через 10 с перо опускали на діаграмний папір, відмічаючи таким чином точку кривої титрування, що відповідала даному об’єму робочого розчину.

Оскільки титрування проводилось за струмом окиснення титранту калій гексаціаноферату(II):



то крива титрування до точки еквівалентності співпадає з лінією нульового струму, а після точки еквівалентності реєструється вже струм окиснення, що зростає пропорційно до введеної кількості речовини титранту $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

При титруванні розчинів з малою концентрацією дихромат(VI)(2-)-йонів для вимірювання сили струму необхідно встановлювати досить велику чутливість реєструючого приладу, що призводить до стрибкоподібного переміщення пера по вертикалі. Останнє обумовлене пульсацією розчину, спричиненою роботою насоса. При реєстрації кривих титрування за цих умов кожна точка – це вертикальний штрих, тому за фактичне значення сили струму брали середину цього штриха.

Провели кілька титрувань “хімічно чистого” дикалій дихромату(VI), взятого кількістю речовини еквівалента:

$$n(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 5 \cdot 10^{-5}; \quad 10^{-6} \text{ і } 5 \cdot 10^{-7} \text{ моль}$$

титрованим розчином калій гексаціаноферату(II) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Приготування модельного розчину стічних вод гальванічного виробництва

Роботу установки для амперометричного титрування хрому(VI) з титан нітридним плівковим індикаторним електродом перевірили на модельному розчині, який імітував стічні води гальванічного виробництва. Для приготування модельного розчину як розчинник використали воду Кременчуцького водосховища. Для цього брали 0.5 см³ розчину дикалій дихромату(VI) на 1 дм³ води з водосховища і одержували розчин зі вмістом дихромат(VI)(2-)-йонів 0.35 мг/дм³.

Провели титрування води з Кременчуцького водосховища і модельного розчину. Перед титруванням до аналізованої води об’ємом 100 см³ додавали концентрованого розчину хлоридної кислоти HCl .

За одержаними кривими титруванні (рис. 5) знаходили середній об’єм розчину титранту $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, який витрачений на титрування дихромат(VI)(2-)-йонів у модельному розчині, що дозволило розрахувати вміст дихромат(VI)(2-)-йонів у розчині.

Обчислення вмісту дихромат(VI)(2-)-йонів проводили за формулою:

$$m(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = \frac{M(1/6\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) \cdot c(\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]) \cdot V(\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]) \cdot 1000}{V(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{p}))}, \text{ де}$$

$m(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})$ – визначений вміст дихромат(VI)(2–)-йонів, мг;

$M(1/6\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})$ – молярна маса речовини еквівалента дихромат(VI)(2–)-йона, г/моль;

$c(\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6])$ – молярна концентрація речовини еквівалента калій гексацианоферату(II), моль/дм³, ($f_{\text{екв}}(\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]) = 1$);

$V(\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6])$ – об'єм доданого титранту, см³;

$V(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{p}))$ – об'єм аналізованого розчину дихромат(VI)(2–)-йонів, см³;

1000 – коефіцієнт перерахунку на мг.

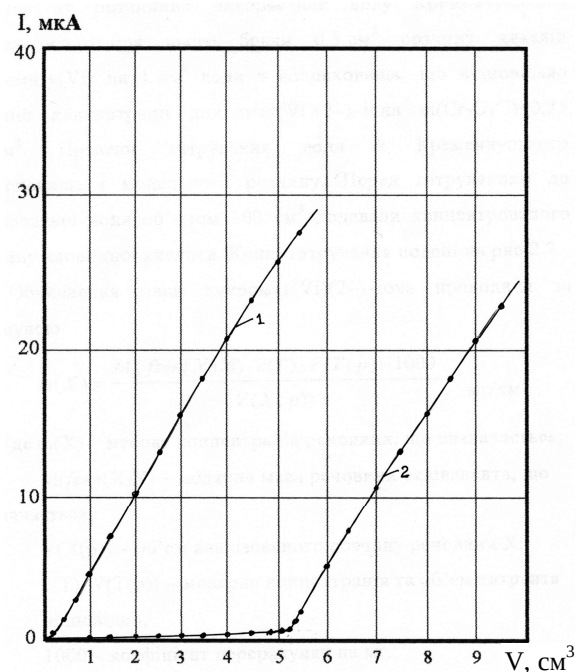


Рис. 5. Крива титрування модельної суміші розчином $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ з концентрацією 0.001 моль/дм³.

1 – річкова вода, 2 – модельна суміш – річкова вода з добавкою дихромат(VI)(2–)-йона.

Точність визначення дихромат(VI)(2–)-йона при $n = 6$ і $\alpha = 95$ становить 1.77 ± 0.0735 .

Проведені експерименти підтверджують можливість використання тонкоплівкового титан нітридного індикаторного електрода для амперометричного титрування в парі з аргентум хлоридним електродом. Про це засвідчує розроблена методика кількісного визначення дихромат(VI)(2–)-йонів у штучних сумішах, які імітують стічні води гальванічного виробництва.

ЛІТЕРАТУРА

1. Самсонов В.Г. Нитриды. – К.: Наукова думка, 1969. С. 20, 23, 16–18, 133–138.
2. Ивановский А.Л., Медведев Н.И. //Журн. неорг. Химии. 1997. Т.42. № 5. С. 789–799.
3. Цыбулев П.Н., Сердюк Г.Н., Молчановский И.А., Пархоменко В.Д. // Укр. хим. журн. 1996. Т.62. №7. С. 16–20.
4. Химия ферроцианидов. / Тананаев И.В., Сейфер Г.Б., Харитонов Ю.Я. и др. –М.: Наука, 1971. С. 5-8.

НОВІ ІНДИКАТОРНІ ЕЛЕКТРОДИ В АМПЕРОМЕТРИЧНОМУ ТИТРУВАННІ З ДВОМА ІНДИКАТОРНИМИ ЕЛЕКТРОДАМИ

Сповідання 4. Використання титан нітридних електродів для амперометричного титрування з двома індикаторними електродами

Черкаський національний університет ім. Б. Хмельницького,
Україна, 18000 Черкаси, бульвар Шевченка, 81

Запропоновано для амперометричного титрування з двома індикаторними електродами два однакові за розміром титан нітридні електроди. Робота електродів перевірена на окисно-відновній системі за участю неорганічних сполук $K_4[Fe(CN)_6] - K_2Cr_2O_7 - H_2SO_4$.

Предложено для амперометрического титрования с двумя индикаторными электродами два одинаковых по размеру титан нитридные электроды. Работа электродов проверена на окислительно-восстановительной системе с участием неорганических соединений $K_4[Fe(CN)_6] - K_2Cr_2O_7 - H_2SO_4$.

For the ampermetrical titration with two indicators electrodes two similar by size titanium nitride electrodes were suggested. The electrodes work was examined on oxidizing-reactivating system with presence of inorganic compounds: $K_4[Fe(CN)_6] - K_2Cr_2O_7 - H_2SO_4$.

Ключові слова: амперометричне титрування з двома індикаторними електродами, крива титрування, кінцева точка титрування, вплив різних факторів на роботу індикаторних електродів.

Проблема пошуку нових електродних матеріалів для амперометричного титрування з двома індикаторними електродами завжди в центрі уваги дослідників. Відомо [1], що матеріалом для індикаторних електродів в амперометричному титруванні з двома індикаторними електродами, крім металів, останній час використовують також графітове волокно, склографіт, пірографіт, вуглєситал, склоуглєць тощо. Але область використання цих матеріалів дуже обмежена порівняно з платиною. Нині увагу дослідників привернули плівкові електроди, тобто електроди одержані шляхом напилення на підкладинку тонкого шару металу чи інших електропровідних сполук, наприклад, нітридів та карбідів металів.

Нами раніше було запропоновано електроди з платинованого титану для амперометричного титрування з двома індикаторними електродами [2]. Метою цієї роботи є дослідження умов використання двох титан нітридних електродів як індикаторних для амперометричного титрування окисно-відновних систем.

Відомо [3], що титан з динітрогеном утворює ряд твердих розчинів, а також титан нітриди, переважно титан мононітрид TiN. Титан мононітрид проводить електричний струм і електропровідність його зменшується з підвищенням температури, що вказує на металічний характер електропровідності. Твердий розчин титан нітриду має змішаний тип зв'язку: ковалентний і металічний. За звичайних температур титан мононітрид хімічно стійкий, у воді не розчиняється і на холоді з нею не взаємодіє. До розведених кислот, крім нітратної(V), титан мононітрид стійкий [3].

Відомо також, що колір титан мононітриду залежить від ступеня чистоти і дисперсності його. Так, титан мононітрид стехіометричного складу в порошкоподібному стані жовто-коричневого кольору, після спікання в компактному стані набуває золотисто-латунного кольору. В компактному стані титан нітрид добре шліфується, полірується, поєднує міцність з електромагнітними, теплопровідними і оптичними характеристиками, які мають наукове і технологічне значення.

Встановлено, що електричні властивості титан нітриду сильно залежать від наявності домішок у ньому, а також від природи основи, на яку його нанесено.

Основою для виготовлення титан нітридних електродів ми використали титанові пластинки, розміром 4×5 мм. Тонкоплівкові покриття нанесли на титанову основу методом катодного розпилення [3].

При нанесенні плівки титан нітриду в камеру подавався динітроген під тиском близько 100 кПа. Час нанесення покриття дорівнював 30 хвилин. Безпосередньо перед нанесенням поверхню титанової основи очищали від забруднення ацетоном і безводним етанолом і нагрівали до 900 К при тиску у вакуумній камері 3 мПа.

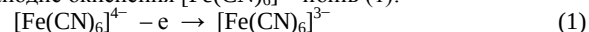
Схема установки для амперометричного титрування з двома титан нітридними індикаторними електродами і принцип роботи її аналогічні наведеній раніше [2].

Для перевірки роботи зібраної установки для амперометричного титрування з двома титан нітридними індикаторними електродами використали окисно-відновну систему калій гексаціаноферат(II) – калій дихромат(VI), фон – електроліт сульфатна(VI) кислота. Вибір цієї реакційної системи обумовлений досить широким використанням і вивченням її у практиці амперометричного титрування з двома платиновими індикаторними електродами [1].

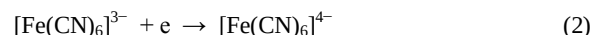
Для цього точну наважку кристалічного калій гексаціаноферату(II) поміщали в хімічний стакан (об'єм ≈ 100 см³), розчиняли в певному об'ємі 1 М розчину сульфатної(VI) кислоти і доводили бідистильованою водою до об'єму 50 см³, занурювали два титан нітридні електроди, накладали напругу і титрували з мікробюретки стандартним розчином калій дихромату(VI), додаючи чергову порцію титранту тільки після повного встановлення рівноваги в системі. Реакційну суміш перемішували протягом усього титрування. Титрування проводили при напрузі 100 мВ.

При амперометричному титруванні з двома титан нітридними індикаторними електродами калій гексаціаноферату(II) калій дихроматом(VI) виявили, що на початку титрування сила струму дещо

відхиляється від нуля, хоч у розчині є тільки $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ -йони. У процесі титрування, коли додається титрант – окисник ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), частина $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ -йонів окиснюється до $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ -йонів і з'являється окисно-відновна пара $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} / [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ – добре оборотна система, яка обумовлює зростання сили струму в ланцюгу за рахунок роботи цієї оборотної пари – анодне окиснення $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ -йонів (1):



і катодне відновлення $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ -йонів (2):



Коли у розчині, що титрується, кількості речовин еквівалентів $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ - і $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ -йонів рівні – $n([\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}) = n([\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-})$, сила струму має максимальне значення. У кінці титрування сила струму зменшується і знову набуває значення близько нуля, хоч у розчині всі $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ -йони окиснені до $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ -йонів і пара $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} / [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ зникає. Точку еквівалентності фіксували за мінімальним значенням сили струму. Отже, ріст та зниження сили струму обумовлені появою, наявністю і зникненням у розчині окисно-відновної пари $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} / [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$.

Встановили, що хід кривої амперометричного титрування з двома титан нітридними індикаторними електродами (рис. 1) має вигляд, аналогічний кривій амперометричного титрування з двома платиновими індикаторними електродами, одержаний за цією ж системою $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] - \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - \text{H}_2\text{SO}_4$ [1], а досліджувана речовина $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ реагує з титрантом $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ у присутності H_2SO_4 – фону кількісно і швидко.

У наступних дослідках систему $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] - \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - \text{H}_2\text{SO}_4$ використовували як порівняльну для оцінки якості роботи електродів.

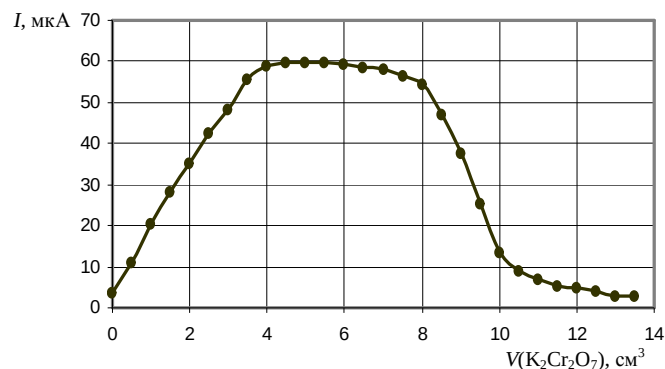


Рис. 1. Вигляд кривої при окисно-відновному амперометричному титруванні системи $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] - \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - \text{H}_2\text{SO}_4$ з двома титан нітридними індикаторними електродами.

Вплив деяких факторів на поведінку титан нітридних індикаторних електродів у системі $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] - \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - \text{H}_2\text{SO}_4$.

Простежили вплив кількості речовини відновника $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ у розчині; концентрації окисника $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ у момент додавання його до розчину відновника; концентрації речовини H_2SO_4 – фону; часу перемішування реакційної суміші; умов зберігання індикаторних електродів на поведінку титан нітридних електродів в амперометричному титруванні з двома індикаторними електродами в системі $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] - \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - \text{H}_2\text{SO}_4$.

Вплив кількості речовини відновника та концентрації окисника в системі $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] - \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - \text{H}_2\text{SO}_4$ досліджували за сталої концентрації фону сульфатної (VI) кислоти.

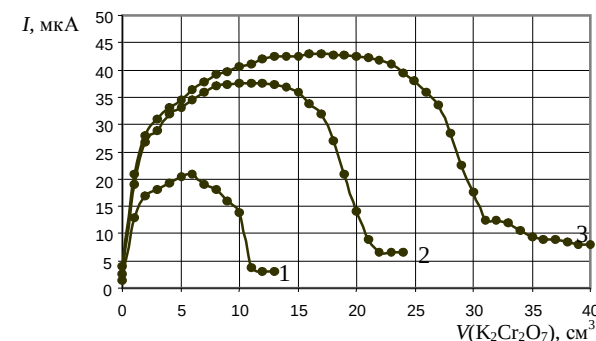


Рис. 2. Вплив кількості речовини $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ в амперометричному титруванні з двома титан нітридними індикаторними електродами калій дихроматом(VI):

1 – 1 ммоль; 2 – 2 ммоль; 3 – 3 ммоль $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

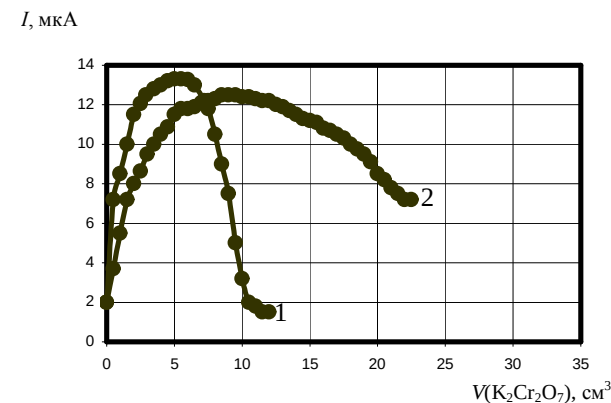


Рис. 3. Вплив концентрації окисника в амперометричному титруванні з двома титан нітридними індикаторними електродами калій гексацианоферату(II) калій дихроматом(VI):

1 – 0,1000 моль/дм³; 2 – 0,0500 моль/дм³ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Експерименти показали, що величина дифузійного струму залежить від кількості речовини $K_4[Fe(CN)_6]$ у розчині (рис. 2) та концентрації титранту $K_2Cr_2O_7$ у момент додавання його (рис. 3) і зростає із збільшенням концентрації речовини відновника і окисника у розчині.

Вплив концентрації речовини фону – електроліту. Фоновим електролітом була сульфатна(VI) кислота. Електроліт-фон готували шляхом розведення концентрованої сульфатної(VI) кислоти марки “х.ч.” бідистильованою водою до концентрацій, які досліджувались у даній окисно-відновній системі. Відомо, що фоновий електроліт забезпечує достатню електропровідність середовища, що практично виключає доставку частинок деполяризатора до поверхні електрода за рахунок міграції в електричному полі.

Дослідження амперометричного титрування калій гексаціаноферату(II) калій дихроматом(VI) за встановленої кількості речовини $K_4[Fe(CN)_6]$ і концентрації $K_2Cr_2O_7$ та змінної концентрації сульфатної(VI) кислоти показали, що найвища сила струму спостерігається за концентрації речовини H_2SO_4 – фону в титрованому розчині 0,1 моль/дм³. Зі збільшенням молярної концентрації речовини фону (до 0,5 моль/дм³ і 1 моль/дм³) або зменшенням концентрації речовини H_2SO_4 – фону (до 0,01 моль/дм³ і 0,05 моль/дм³) спостерігається зниження сили струму (рис. 4). Отже, висота “горба” залежить від концентрації фону-електроліту. Таким чином, концентрація речовини H_2SO_4 – фону у досліджуваній системі $K_4[Fe(CN)_6] - K_2Cr_2O_7 - H_2SO_4$ істотно впливає на роботу титан нітридних електродів.

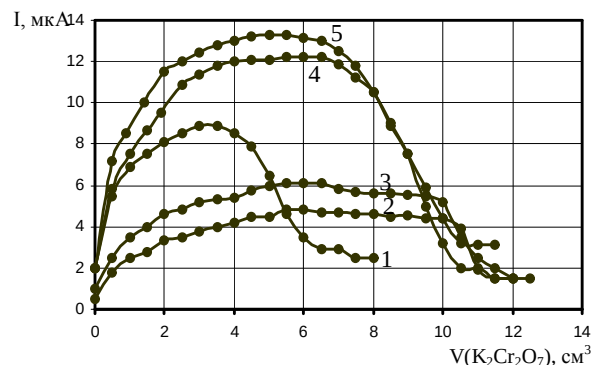
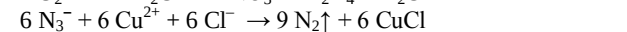
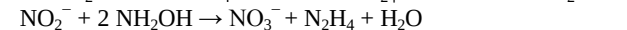
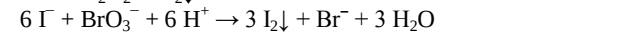
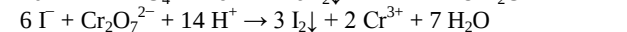
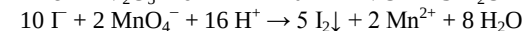
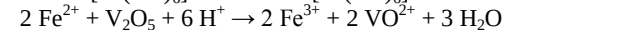
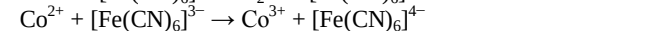
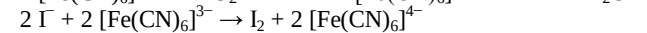
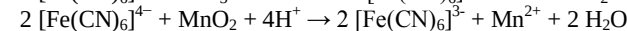
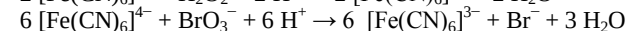
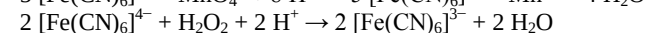
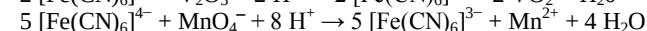
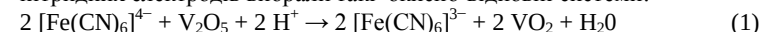


Рис. 4. Вплив концентрації H_2SO_4 фону в амперометричному титруванні з двома титан нітридними індикаторними електродами калій гексаціаноферату(II) калій дихроматом(VI):
1 – 0,01 моль/дм³; 2 – 1 моль/дм³; 3 – 0,5 моль/дм³; 4 – 0,05 моль/дм³;
5 – 0,1 моль/дм³ H_2SO_4 .

Вплив перемішування реакційної суміші. Відомо, що швидкість дифузії у розчині залежить від ряду факторів, у тому числі і від руху

розчину, що омиває електроди. Для забезпечення сталої швидкості дифузії проводили дослідження при перемішуванні розчину з постійною швидкістю. Це стабілізує швидкість дифузії. Реакційну систему $K_4[Fe(CN)_6] - K_2Cr_2O_7 - H_2SO_4$ перемішували за допомогою електромагнітної мішалки. Дослідили вплив перемішування на величину сили струму в досліджуваній окисно-відновній системі. Встановили, що при постійному перемішуванні реакційної системи дифузійний струм зростає і спадає рівномірно, що не спостерігається у відсутності перемішування. Очевидно, що постійне перемішування реакційної системи не тільки забезпечує проходження хімічної реакції у розчині $[Fe(CN)_6]^{4-} - Cr_2O_7^{2-} - H^+$, а й рівномірний підхід $[Fe(CN)_6]^{4-}$ і $[Fe(CN)_6]^{3-}$ -йонів до електродів.

Досліджено поведінку двох титан нітридних індикаторних електродів в інших окисно-відновних системах. Для дослідження поведінки титан нітридних електродів вибрали такі окисно-відновні системи:

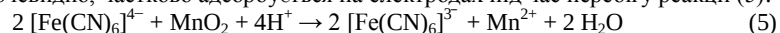


Дослідження окисно-відновних систем (1 – 16) показали, що титан нітридні індикаторні електроди активні лише в окисно-відновних системах (2 – 5). Отже, серед досліджених систем (1 – 16) можливе амперометричне титрування калій гексаціаноферату(II) з двома титан нітридними індикаторними електродами лише такими окисниками, як: $KMnO_4$, H_2O_2 , $KBrO_3$ та MnO_2 . Вигляд кривих, одержаних при титруванні систем 2–5, аналогічний кривій, одержаній при перевірці роботи титан нітридних електродів у системі $K_4[Fe(CN)_6] - K_2Cr_2O_7 - H_2SO_4$.

Це дозволяє зробити висновок про селективність титан нітридних електродів до проходження на них реакцій окиснення-відновлення.

Вплив умов зберігання індикаторних електродів на їх роботу. Для виявлення впливу умов зберігання індикаторних титан нітридних електродів на робочі властивості їх індикаторні електроди тривалий час у неробочому стані зберігали сухими на повітрі і в дистильованій воді. Виявили, що умови зберігання титан нітридних електродів істотно впливають на їх роботу. Зокрема, при зберіганні індикаторних електродів сухими на повітрі втрата робочої здатності проходить дещо швидше, ніж при зберіганні їх у дистильованій воді.

Після роботи титан нітридних індикаторних електродів у досліджуваних окисно-відновних системах (1 – 16) перевірили їх активність у системі порівняння $K_4[Fe(CN)_6] - K_2Cr_2O_7 - H_2SO_4$. Виявили помітне підвищення сили струму на електродах. Допустили, що цей ефект є результатом сумісної дії двох окисників – $K_2Cr_2O_7$ і MnO_2 . Останній, очевидно, частково адсорбується на електродах під час перебігу реакції (5):



Для перевірки цього припущення витримали титан нітридні електроди протягом 90 годин у підкисленому розчині відновника $K_4[Fe(CN)_6]$ і провели якісні реакції на присутність у цьому розчині Mn^{2+} -йона. Якісні реакції підтвердили відсутність Mn^{2+} -йона. А перевірка роботи титан нітридних індикаторних електродів після довготривалого витримання їх у розчині $K_4[Fe(CN)_6]$ у реакції порівняння $K_4[Fe(CN)_6] - K_2Cr_2O_7 - H_2SO_4$ показала, що струм різко збільшується за досліджуваних концентрацій усіх реагентів системи.

Наступні 60 годин електроди зберігали в дистильованій воді і знову перевірили роботу їх у реакції порівняння $K_4[Fe(CN)_6] - K_2Cr_2O_7 - H_2SO_4$. Встановили, що струм зменшується. При подальшому витриманні цих же електродів у воді протягом наступних 5 днів електроди повністю втратили свою робочу здатність. Таким чином, для одержування відтворюваних результатів роботи титан нітридних індикаторних електродів найкраще зберігати їх у проміжках між роботою у чистій дистильованій воді і уникати довготривалої дії різних окисників чи відновників.

ЛІТЕРАТУРА

1. Сонгина О.А., Захаров В.А. Амперометрическое титрование. – М.: Химия, 1979. С 64–84, 85–97, 284–289.
2. Сегеда А.С. Вісник Черкаського університету 2002. Випуск 30. Серія: Хімічні науки. С 59–63, 64–73, 74–78.
3. Лучинский Г.П. Химия титана. –М.: Химия, 1971. С 169–170.

УДК 54.412.2.543.2

А. С. Сегеда, Н. Ю. Печкоріна

НОВІ ІНДИКАТОРНІ ЕЛЕКТРОДИ В АМПЕРОМЕТРИЧНОМУ ТИТРУВАННІ З ДВОМА ІНДИКАТОРНИМИ ЕЛЕКТРОДАМИ

Сповідання 5. Дослідження можливостей використання срібних електродів для визначення вмісту тіаміну амперометричним титруванням з двома індикаторними електродами

Черкаський національний університет ім. Б. Хмельницького,
Україна, 18000 Черкаси, бульвар Шевченка, 81

Запропоновано два однакового розміру срібні електроди для амперометричного титрування з двома індикаторними електродами. Робота електродів перевірена на окисно-відновній (сіль Мора – $H_2SO_4 - KMnO_4$) і осаджувальній ($NaCl - AgNO_3$) системах і апробована на визначенні вмісту тіаміну.

Предложено два одинаковых по размеру серебряных электрода для амперометрического титрования с двумя индикаторными электродами. Работа электродов проверена на окислительно-восстановительной (соль Мора – $H_2SO_4 - KMnO_4$) и осадительной ($NaCl - AgNO_3$) системах и апробирована на определении содержания тиамина.

For the ampermetrical titration with two indicator electrodes two similar by size silver electrodes were suggested. The electrodes work was examined on oxidising-reactivating (Moore's salt – $H_2SO_4 - KMnO_4$) and sedimentary ($NaCl - AgNO_3$) systems and was tested on thiamin.

Ключові слова: срібний електрод, індикаторний електрод, амперометричне титрування з двома індикаторними електродами, методи окисно-відновного і осаджувального титрування, точка еквівалентності, еквівалентні кількості реагентів, методика виділення тіаміну з природних об'єктів, градувальний графік.

Вперше [1] поведінку двох посрібнених срібних електродів вивчали у розчині калій нітрату(V) KNO_3 , який містив невелику кількість речовини аргентум нітрату(V) $AgNO_3$. Було встановлено, що сила струму, який виникає в ланцюгу, залежить від прикладеної напруги і від концентрації речовини аргентум нітрату(V) у розчині. При відсутності аргентум нітрату(V) і невеликій напрузі струм через ланцюг не проходив. На основі цього було зроблено висновок про можливість використання цього явища для кількісного визначення срібла та інших металів, титруючи розчин відповідним реагентом до зникнення струму. Пізніше срібний електрод у парі з платиновим було використано в амперометричному окисно-відновному титруванні

неорганічних сполук з двома індикаторними електродами [2]. Показано, що при окисно-відновному титруванні калій манганату(VII) KMnO_4 , дикалій дихромату(VI) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ і амоній ванадату(V) NH_4VO_3 у 6 н розчині сульфатної(VI) кислоти ($f_{\text{екв}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1/2$) розчином солі Мора $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ зі срібним анодом відбувається розчинення срібного електрода і виділення дигідрогену на платиновому катоді. Збільшення зовнішньої напруги на електроди веде до різкого зростання інтенсивності розчинення срібного анода і росту сили струму. Встановлено, що срібний анод розчиняється при менших позитивних значеннях потенціалу (0,5 В), ніж окиснення ферум(2+)-йонів (від +0,7 до +0,8 В), тому крива амперометричного окисно-відновного титрування “змазується”. Для уникнення негативної дії поляризації срібного анода на результати амперометричного титрування калій манганату(VII), дикалій дихромату(VI) і амоній ванадату(V) у кислому середовищі розчином солі Мора за струмом окиснення ферум(2+)-йонів рекомендовано срібний електрод використовувати в якості катода в парі з платиновим анодом [2]. При цьому забезпечується робота утвореної в кінці титрування оборотної окисно-відновної пари $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$.

Вивчення [3] поведінки двох срібних електродів в амперометричному титруванні з двома індикаторними електродами показало, що анодний процес до і після точки еквівалентності на срібному електроді обумовлений розчиненням матеріалу електрода. Останнє проходить зі значно меншою перепаду напруги, ніж окиснення фону. За точкою еквівалентності катодний процес лімітований електровідновленням надлишку Ag^+ -йонів, які відновлюються на срібному катоді важче, ніж на електроді з іншого матеріалу, наприклад, платини. При збільшенні зовнішньої напруги – 0,1; 1,0; 1,2 В на срібні електроди за точкою еквівалентності спостерігалось істотне збільшення сили струму. Розроблені умови аргентометричного визначення хлорид-йонів із вмістом $\geq 0,05\%$ у дикалій дихроматі(VI) і динатрій дихроматі(VI) марки “технічні” з використанням двох срібних індикаторних електродів [3].

Згідно [3] амперометричне титрування з двома срібними індикаторними електродами рекомендується використовувати для визначення хлоридів у присутності хроматів(VI), якщо масова частка речовини хлорид-йонів у розчині менше 3%. За концентрації хлорид-йонів більшої $0,35 \text{ мг/см}^3$ рН розчину повинен бути $6,1 \pm 0,3$ при $\Delta E = 100 \text{ мВ}$. При цьому крива титрування має чітко виражену точку еквівалентності.

Представляє інтерес дослідження поведінки двох срібних електродів в амперометричному титруванні з двома індикаторними електродами органічних сполук. В якості органічної сполуки вибрали тіамін – важливу для життєдіяльності людини біологічно активну речовину. Раніше нами вивчені деякі хіміко-аналітичні властивості водних розчинів фармацевтичного кристалічного тіамін хлорид гідроген хлориду (ТХГХ), досліджено поведінку тіаміну в амперометричному титруванні з двома індикаторними графітовими та графіт–срібним електродами і запропоновано методику визначення тіаміну в чистих препаратах тіаміну та в деяких об’єктах, що містять тіамін [4].

Метою цієї роботи є дослідження умов використання двох срібних електродів як індикаторних в амперометричному титруванні тіаміну у чистих фармпрепаратах його та в деяких об’єктах, що містять тіамін.

Поведінку двох срібних індикаторних електродів перевіряли при амперометричному титруванні фармацевтичного препарату тіамін хлорид гідроген хлориду (ТХГХ) в ампулах з $w(\%)(\text{ТХГХ}) = 5$. Вважали, що вміст тіаміну в ампулах точно відомий згідно з державною фармакопеею, оскільки неточне дозування вітаміну в лікарській формі може призвести до значного зниження терапевтичного ефекту при лікуванні хворого.

Дослідження поведінки двох срібних індикаторних електродів проводили на установці, запропонованій раніше [4]. Індикаторними електродами були дві срібні дрітінки довжиною 25 мм і діаметром 1,5 мм. Срібні електроди виготовляли з матеріалу, який використовується в електротехніці, і впаювали у скляні трубочки. Для роботи вибрали два види хімічних реакцій: окиснення-відновлення та осадження. Тому амперометричне титрування з двома індикаторними електродами проводили методами окисно-відновного і осаджувального титрування. Роботу срібної індикаторної пари перевіряли за окисно-відновною (сіль Мора – $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{KMnO}_4$) і осаджувальною ($\text{NaCl} - \text{AgNO}_3$) системами. Вибір цих систем обумовлений тим, що тіамін у його сольовій формі, залежно від умов, може окиснюватись або осаджуватись при дії на нього відповідних реагентів.

Для в’ясування можливості роботи двох срібних індикаторних електродів в окисно-відновній системі сіль Мора – $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{KMnO}_4$ точний об’єм титрованого розчину солі Мора в середовищі сульфатної кислоти (загальний об’єм 30 см^3) вносили в хімічний стакан ($\approx 50 \text{ см}^3$), занурювали два срібні електроди, накладали напругу 100–200 мВ, користуючись нерухомими електродами, і, постійно перемішуючи вміст стакану, титрували розчином стандарт-титру калій манганату(VII). Чергову порцію титранту KMnO_4 додавали після повного встановлення рівноваги в системі. За даними амперометричного титрування будували криві, за якими визначали точку еквівалентності.

Виявили, що до початку титрування солі Мора у кислому середовищі розчином калій манганату(VII) струм у системі не дорівнює нулю, і вигляд кривої амперометричного титрування з двома срібними індикаторними електродами у системі сіль Мора – $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{KMnO}_4$ залежить від напруги, яку подають на електроди. Зокрема, якщо розчин солі Мора титрувати розчином KMnO_4 у присутності двох срібних індикаторних електродів за напруги 200 мВ, то вигляд кривої титрування такий, як у випадку титрування солі Мора KMnO_4 з двома платиновими індикаторними електродами, тобто крива має вигляд “горба”. Після точки еквівалентності струм різко зростає, оскільки Ag^+/Ag -пара оборотна і невеликої напруги досить для забезпечення анодного розчинення ($\text{Ag} - e = \text{Ag}^+$) і катодного процесу ($\text{Ag}^+ + e = \text{Ag}$) (рис. 1 а).

Амперометричне титрування солі Мора розчином калій манганату(VII) проводили без усунення атмосферного діоксигену O_2 з розчину і введення поверхнево-активних речовин. Тому наявність струму в системі сіль Мора – $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{KMnO}_4$ до початку титрування солі Мора окисником, очевидно, можна пояснити перебігом у кислому середовищі побічних процесів на електродах: відновлення молекулярного діоксигену на катоді ($\text{O}_2 + 2e + 2\text{H}^+ = \text{H}_2\text{O}_2$) і окиснення срібного анода ($\text{Ag} - e = \text{Ag}^+$).

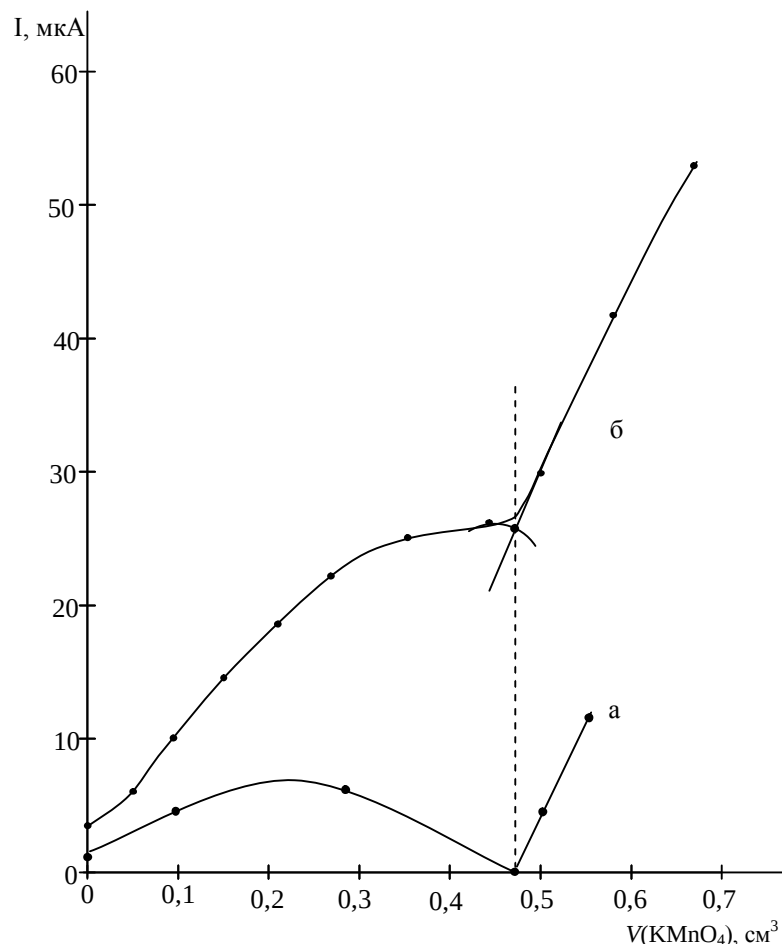


Рис. 1. Крива амперометричного титрування солі Мора розчином калій манганату(VII) при різних напругах: а) 200 мВ; б) 100 мВ.

Вигляд кривої амперометричного титрування при напрузі 100 мВ засвідчує про присутність в електролізері двох оборотних систем: $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ і Ag^+/Ag .

Якщо на електроди подають невелику напругу (100 мВ), хід кривої до точки еквівалентності змінюється за рахунок участі і другої оборотної системи, тобто Ag^+/Ag : ріст струму обумовлений ростом концентрації ферум(3+)-йонів у процесі титрування, зменшення ж сили струму після частки відтитрування ферум(2+)-йонів 50% не відбувається, так як замість ферум(2+)-йонів, кількість речовини яких зменшується в ході титрування, у розчині з'являються аргентум(1+)-йони, концентрація яких зростає за рахунок анодного розчинення

срібного електрода за час титрування. Після кінцевої точки титрування, струм різко зростає, оскільки в цьому випадку починає працювати Ag^+/Ag -пара.

Очевидно, в кислому середовищі анодне розчинення срібла відбувається при менш позитивних значеннях потенціалів, ніж анодне окиснення ферум(2+)-йонів, внаслідок чого крива амперометричного титрування не "змазується".

У точці еквівалентності спостерігається стрибок сили струму. Тому точку еквівалентності визначали як точку перегину на кривій амперометричного титрування (рис. 1 б).

Аналіз одержаних даних амперометричного окисно-відновного титрування з двома срібними індикаторними електродами показує, що перебіг побічних процесів на електродах не впливає на результати окисно-відновного амперометричного титрування, оскільки встановлено, що відновник і окисник реагують між собою швидко і кількісно, тобто у строго еквівалентних кількостях. Останнє дозволило зробити висновок про можливість використання двох срібних електродів в амперометричному окисно-відновному титруванні з двома індикаторними електродами.

При осаджувальному титруванні визначення ведуть не за фізіологічно активною частиною молекули тіаміну, а за хлорид-йонном. Отже, в основі методу осаджувального титрування ТХГХ розчином аргентум нітрату лежить класична реакція хлорид-йона – осадження у вигляді малорозчинної сполуки AgCl : $\text{Cl}^- + \text{Ag}^+ \rightarrow \text{AgCl}\downarrow$

Роботу приладу при осаджувальному амперометричному титруванні зі срібною індикаторною електродною парою перевіряли за системою $\text{NaCl} - \text{AgNO}_3$. Фоном був надлишок йонів розчину аналіту, тобто NaCl , який титрували, а потім – йони еквівалентної кількості речовини, яка утворюється в результаті реакції $\text{NaCl} - \text{AgNO}_3$, тобто NaNO_3 . Для цього у стакан для титрування ($\approx 50 \text{ cm}^3$) поміщали точну аліквоту розчину стандарт-титру NaCl , занурювали два срібні індикаторні електроди, наклали напругу і титрували стандартним розчином аргентум нітрату(V), додаючи черговою порцією титранту тільки після повного встановлення рівноваги в системі. Реакційну суміш перемішували протягом усього титрування.

Встановили, що у випадку осаджувального амперометричного титрування до початку титрування розчину NaCl розчином AgNO_3 сила струму теж має деяке значення, але більше, ніж при окисно-відновному титруванні системи сіль Мора – $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{KMnO}_4$, хоч у розчині присутні лише натрій- і хлорид-йони, і відсутня окисно-відновна пара Ag^+/Ag , яка забезпечувала б виникнення струму. Очевидно, в цьому випадку титрування в нейтральному середовищі на катоді проходить відновлення діоксигену ($\text{O}_2 + 2e + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{OH}^-$), а на аноді розчинення анода ($\text{Ag} - e = \text{Ag}^+$). Перебіг електрохімічних процесів на електродах незв'язаний з основною реакцією у розчині, тобто з реакцією осадження аргентум хлориду. Сила струму залишається сталою в ході всього процесу осаджувального титрування. В кінці титрування спостерігається різке збільшення сили струму, бо надлишок титранту AgNO_3 зі срібним анодно розчинним електродом утворює оборотну окисно-відновну пару Ag^+/Ag (рис. 2).

Як видно з рисунка 2, вигляд кривої осаджувального титрування типовий для амперометричного титрування, коли електродну реакцію дає титрант. Поки реактив AgNO_3 , який додають, витрачається на утворення осаду з речовиною, яку титрують, сила струму залишається практично сталою. Лише після точки еквівалентності, коли в досліджуваному розчині з'являється надлишок іонів титранту – Ag^+ -іонів і починається їх відновлення на катоді, сила струму зростає. Характерно, що форма кривої при амперометричному титруванні хлорид-іонів аргентум-іонами з двома срібними індикаторними електродами така ж, як і при амперометричному титруванні 0,02 M розчину натрій хлориду 0,02 M розчином аргентум нітрату з двома індикаторними електродами, виготовленими з платини і міді [3].

Проведення амперометричного титрування з двома срібними індикаторними електродами методом осадження підтверджує, що натрій хлорид і титрант аргентум нітрат реагують між собою швидко і у строго еквівалентних кількостях, оскільки знайдена кількість речовини еквівалента натрій хлориду дорівнює взятій кількості цієї речовини. Це дозволило окисно-відновну (сіль Мора – H_2SO_4 – KMnO_4) і осаджувальну (NaCl – AgNO_3) системи використовувати як модельні в подальшій роботі.

Для визначення вмісту тіаміну в будь-якому природному об'єкті його необхідно виділити з об'єкту дією ферментного препарату фосфатази.

Приготування ферментного препарату фосфатази. Ферментний препарат фосфатази одержували за методикою [5]. Для вирощування гриба *Penicillium* вологі шматочки пшеничного хліба розміром 6x10 см поміщали в поліетиленовий мішечок і витримували 10–12 діб у темному місці до утворення шару гіф гриба на поверхні хліба.

Міцелій гриба *Penicillium* знімали і висушували за 45 °C до сталої маси. Сухий міцелій гриба масою 1 г настоювали з 10 cm^3 2,5 M розчину натрій ацетату CH_3COONa протягом 1 год у темному місці, після чого відокремлювали витяжку ферментного препарату фосфатази фільтруванням через щільний паперовий фільтр “синя стрічка”.

Виділення тіаміну з природного матеріалу. Природним матеріалом використали чорний листовий чай “Ahmad Tea”. Для виділення тіаміну з досліджуваного природного матеріалу використали відому методику [5], згідно з якою досліджуваний матеріал масою 5 г розтирають у фарфоровій ступці з 10 cm^3 0,1 M розчину сульфатної кислоти ($f_{\text{екв}}(\text{H}_2\text{SO}_4 = 1/2)$), який додають невеликими порціями. Розтертий досліджуваний матеріал кількісно переносять у термостійку колбу ($\approx 200 \text{ cm}^3$), ще додають 0,1 M розчину сульфатної(VI) кислоти ($f_{\text{екв}}(\text{H}_2\text{SO}_4 = 1/2)$) об'ємом 65 cm^3 , перемішують, накривають годинниковим склом і нагрівають вміст колби протягом 45 хв на киплячій водяній бані при частому перемішуванні. Після охолодження вмісту колби до кімнатної температури, у колбу додають 3–5 крапель толуену і 5 cm^3 2,5 M розчину натрій ацетату CH_3COONa , який містить витяжку ферментного препарату фосфатази ($\text{pH} = 4\text{--}4,5$).

Для вивільнення зв'язаного тіаміну колбу з розчином витримують 2 год у термостаті за температури 40–45 °C. Вміст колби охолоджують до кімнатної температури, кількісно переносять у мірну колбу місткістю 100 cm^3 , доводять до риски дистильованою водою, щільно закривають, добре перемішують і фільтрують через щільний паперовий фільтр “синя стрічка”.

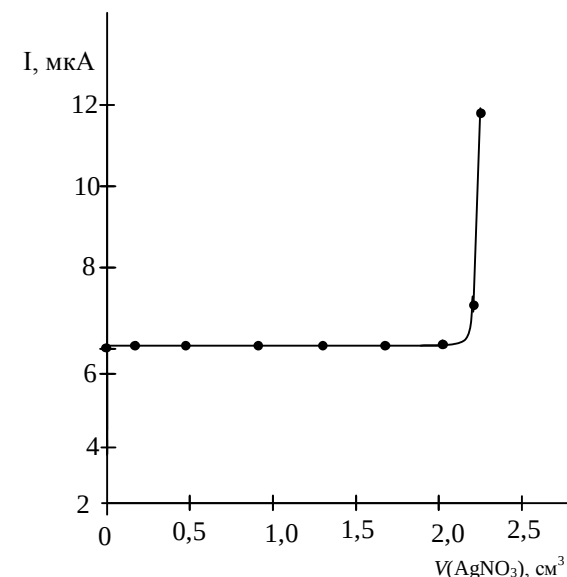
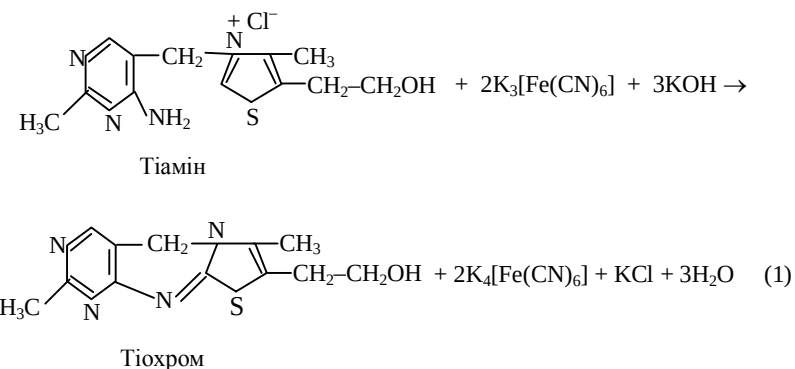


Рис. 2. Крива амперометричного титрування з двома срібними індикаторними електродами розчину натрій хлориду розчином аргентум нітрату.

Визначення вмісту тіаміну в чорному листовому чаї методом окисно-відновного титрування. В основі методу лежить властивість тіаміну окиснюватись $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ у сильнолужному середовищі до тіохрому(1):



Для визначення вмісту тіаміну в чорному листовому чаї точну аліквоту (3 – 10 cm^3) водної витяжки поміщали в електролізер, додавали 0,5 M розчин калій гідроксиду (3 cm^3), бідистильовану воду до загального об'єму 30 cm^3 , занурювали два срібні індикаторні електроди, накладали напругу і титрували стандартним розчином $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, дотримуючись тих

же умов, які були при перевірці роботи двох срібних індикаторних електродів у методі окисно-відновного титрування неорганічних сполук.

Установили, що до початку титрування тіаміну, виділеного з чорного листового чаю, стандартним розчином $K_3[Fe(CN)_6]$ сила струму має таке ж мінімальне значення, як і в дослідах при перевірці роботи двох срібних

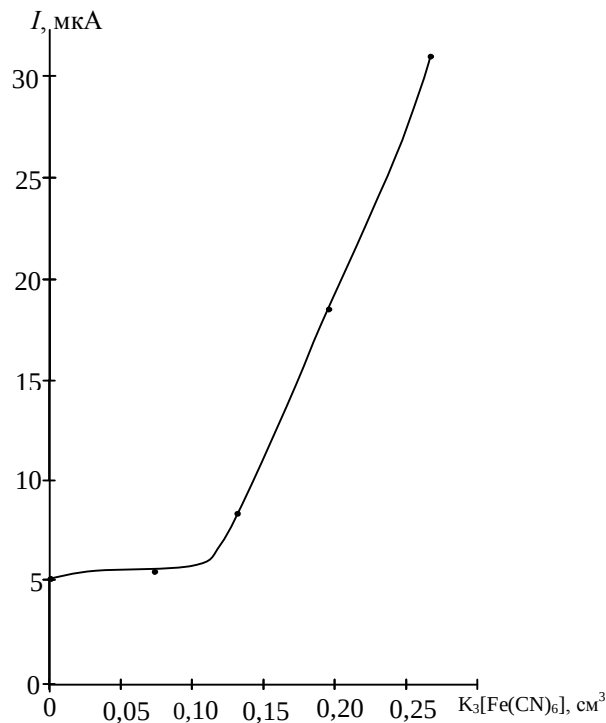


Рис. 3. Крива амперометричного титрування з двома срібними індикаторними електродами тіаміну, виділеного з чаю, розчином калій гексаціаноферату(III).

індикаторних електродів в окисно-відновній системі сіль Мора – H_2SO_4 – $KMnO_4$ чи в осаджувальній системі $Cl^- + Ag^+ = AgCl \downarrow$.

У процесі титрування величина сили струму залишається сталою, оскільки у розчині присутні лише $[Fe(CN)_6]^{4-}$ -йони, які з'являються в розчині внаслідок окиснення тіаміну $[Fe(CN)_6]^{3-}$ -йонами.

У кінці титрування з'являється окисно-відновна пара $[Fe(CN)_6]^{3-}/[Fe(CN)_6]^{4-}$, як наслідок появи у розчині надлишку $[Fe(CN)_6]^{3-}$ -йонів, що забезпечує різкий стрибок сили струму. За даними титрування будували графік залежності сили струму від об'єму доданого титранту, тобто розчину

$K_3[Fe(CN)_6]$, за допомогою якого визначали кінцеву точку титрування або точку еквівалентності (рис. 3).

Вміст тіаміну в чорному листовому чаї масою 5 г розраховували за одержаними результатами титрування за формулою (а):

$$m(TX) = \frac{M(1/2 TX) \cdot c(K_3[Fe(CN)_6]) \cdot V(K_3[Fe(CN)_6]) \cdot V_{m.k.}(TX)}{V_n(TX)} \quad (a)$$

де

$m(TX)$ – знайдена маса тіаміну в досліджуваному об'єкті, мг;

$M(1/2 TX)$ – молярна маса речовини еквівалента тіаміну (якщо тіамін хлорид

(TX) – 168,5 г/моль, якщо бромід (ТБ) – 213 г/моль, якщо

нітрат(V) (ТН) – 195 г/моль);

$c(K_3[Fe(CN)_6])$ – молярна концентрація речовини еквівалента окисника, моль/дм³;

$V(K_3[Fe(CN)_6])$ – об'єм розчину окисника, см³;

$V_{m.k.}(TX)$ – об'єм мірної колби, приготовленої витяжки тіаміну;

$V_n(TX)$ – об'єм піпетки витяжки тіаміну, який взяли для одного титрування.

Знайшли, що у 100 г чаю "Ahmad Tea" міститься 0,532 мг тіаміну.

Визначення вмісту тіаміну у продуктах життєдіяльності чайного гриба. В літературі [6] відмічається, що у продуктах життєдіяльності чайного гриба містяться вітаміни групи В. Тому представляв інтерес дослідження присутності тіаміну у продуктах життєдіяльності чайного гриба. Для виявлення цього вирощували чайний гриб у середовищі розчину цукру з чаєм: дві чайні ложечки цукру на 250 см³ неміцного чаю. Для вирощування чайного гриба брали шматочок плівки його розміром 2х3 см, поміщали у скляний посуд об'ємом 0,5 дм³ з розчином цукру з чаєм, закривали сухою марлею і зберігали за кімнатної температури протягом місяця. За цей час розмір чайного гриба досяг 78,5 см².

Для дослідження використовували середовище, в якому розвивався чайний гриб протягом місяця, оскільки допускали, що це середовище багате продуктами життєдіяльності чайного гриба, в тому числі й тіаміном.

Для виділення тіаміну аліквоту розчину (20 см³) продуктів життєдіяльності чайного гриба вносили в термостійку колбу (≈ 200 см³) і проводили через усі операції в такій же послідовності, як і при вивільненні тіаміну з листя чаю. Для роботи використовували одну витяжку тіаміну.

Аліквоту (20 см³) витяжки тіаміну з продуктів життєдіяльності чайного гриба переносили у стакан (≈ 200 см³), додавали калій гідроксид, бідистильовану воду, вміст стакану перемішували, накладали напругу 200 мВ, занурювали два срібні електроди і титрували стандартним розчином $K_3[Fe(CN)_6]$, перемішуючи реакційну суміш протягом усього титрування. Одержані результати титрування показали, що тіамін відсутній у продуктах життєдіяльності чайного гриба.

Визначення вмісту тіаміну у фармпрепаратах методом осаджувального титрування. Молекула кристалічного чи в ампулах ТХГХ для ін'єкцій містить два хлорид-йони, які безпосередньо реагують з аргентум(1+)-йонами. Тому для визначення вмісту ТХГХ у фармпрепаратах його використали методом осаджувального титрування, коли титрантом брали стандартний розчин аргентум нітрату. Таким чином, в основі методу осаджувального титрування ТХГХ розчином аргентум нітрату лежить реакція осадження малорозчинної сполуки AgCl : $\text{Cl}^- + \text{Ag}^+ \rightarrow \text{AgCl}\downarrow$

Для визначення вмісту тіаміну у фармпрепаратах методом осаджувального титрування будували градувальний графік. Для цього у дев'ять мірних колб місткістю 50 см^3 переносили вміст однієї ампули в першу колбу, двох ампул – у другу колбу, трьох ампул – у третю колбу і т.д. і вміст дев'яти ампул – у дев'яту колбу, додавали у кожну колбу бідистильованої води до риски, закривали і вміст кожної колби ретельно перемішували. 30 см^3 кожного з одержаних розчинів по черзі переносили у стакан для амперометричного титрування, занурювали два срібні електроди, накладали сталу напругу і титрували стандартним розчином аргентум нітрату з мікробюретки. Реакційну суміш перемішували протягом усього титрування. Чергову порцію титранту додавали після повного встановлення рівноваги в системі. У кожному випадку за даними титрування будували графік залежності сили струму від об'єму доданого титранту і визначали кінцеву точку титрування. За кінцевими точками титрування будували градувальний графік у координатах: об'єм титранту AgNO_3 , см^3 – кількість речовини тіаміну, $n(\text{тіаміну})$, ммоль (рис.4).

Для визначення вмісту тіаміну в розчинах для ін'єкцій вміст ампули чи кількох ампул переносили в мірну колбу такого ж об'єму як і при побудові градувального графіка, додавали бідистильованої води до риски, перемішували і 30 см^3 розчину переносили у стакан для амперометричного титрування, занурювали індикаторну електродну пару срібло-срібло, накладали таку ж напругу, як і при побудові градувального графіка, і титрували стандартним розчином аргентум нітрату. Умови титрування були такими ж, як і при побудові градувального графіка. Залежно від об'єму титранту, витраченого на титрування, за градувальним графіком знаходили кількість речовини тіаміну, а потім розраховували масу речовини тіаміну. У кожному випадку проводили по три паралельні досліді. Результати аналізу показали, що точність визначення вмісту тіаміну в одній ампулі методом осаджувального амперометричного титрування хлорид-йонів аргентум-йонами становить 99,84%.

Срібний анод розчиняється у процесі роботи установки і посиляє у розчин аргенум(1+)-йони. Це веде до створення деякого надлишку аргенум(1+)-йонів у розчині, що є небажаним в амперометричному титруванні, коли титрантом використовують розчин аргенум нітрату. Але дослідження умов амперометричного титрування з двома срібними індикаторними електродами тіаміну в листках чаю чи у ТХГХ у фармпрепаратах показало, що при короткотривалих титруваннях, які дозволяють уникнути нагромадження аргентум(1+)-йонів у розчині, одержуються задовільні результати.

Таким чином, амперометричне титрування хлорид-йонів у ТХГХ з двома срібними індикаторними електродами методом осадження можливе при визначенні невеликих кількостей речовини. Використання пари срібних електродів для амперометричного титрування потребує меншої напруги, чим зменшується вплив сторонніх домішок на електродні реакції.

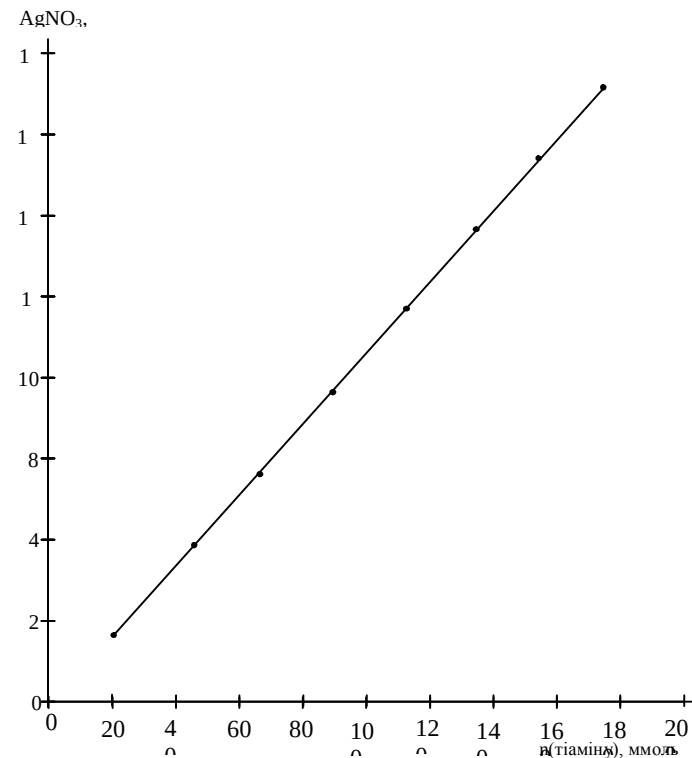


Рис. 4. Градувальний графік для визначення вмісту тіаміну в ампулах.

ЛІТЕРАТУРА

1. Сонгина О.А., Захаров В.А. Амперометрическое титрование. –М.: Химия, 1979. С. 64–84, 85–97, 284–289.
2. Филенко А.И. //Журн. аналит. химии, 1967. т.22, № 1, С.161–164.
3. Масалович В.М., Лагунова Н.Л. Труды Уральского НИИ химии. – Свердловск: 1971, выпуск 26, С. 58–62.
4. Сегеда А.С. Вісник Черкаського університету 2002. Випуск 30. Серія: Хімічні науки. С. 59–63, 64–73, 74– 78.
5. Филиппович Ю.Б., Егорова Т.А. Практикум по общей химии. –М.: Просвещение, 1982. С. 202–203.
6. Плешков Б.П. Биохимия сельскохозяйственных растений. –М.: Колос, 1969. С. 43–67.

ЯКІСНЕ ЕКСТРАКЦІЙНО-ХРОМАТОГРАФІЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ АРСЕНУ В БІОЛОГІЧНОМУ МАТЕРІАЛІ З КОНЦЕНТРУВАННЯМ МЕТОДОМ МОКРОЇ МІНЕРАЛІЗАЦІЇ¹Черкаське обласне бюро судово-медичної експертизи

18009, м. Черкаси, вул. Грузиненка, 11

²Черкаський національний університет

імені Богдана Хмельницького

18000, м. Черкаси, бульвар Шевченка, 81

Розроблений новий, доступний, чутливий і специфічний екстракційно-хроматографічний метод виділення арсену у вигляді арсен(III) йодиду і якісного виявлення арсену в біологічному матеріалі після мінералізації сумішшю кислот.

Разработан новый, доступный, чувствительный и специфический экстракционно-хроматографический метод выделения арсена в виде арсен(III) йодида и качественного обнаружения арсена в биологическом материале после минерализации смесью кислот.

The new accessible, responsive and specific ekstractional-chromatographic method of excretion of Arsenic in the form of iodide of arsenic(III) and qualitative detection of Arsenic in biological material after mineralization by an intermixture of acids designed.

Ключові слова: арсен, метод мокрої мінералізації (озоління), біологічний матеріал, чутливий, специфічний, екстракційно-хроматографічне визначення, хроматограма, домішки, екстрагування, кваліфікація реактиву.

Відомо, що хвороби, викликані токсичною дією речовини, яка знаходиться в організмі в дуже малих кількостях, знала людина ще з античних часів. До сполук арсену з давніх часів існував двоякий підхід. Їх розглядали як сильні отрути і як речовини, які мають цілющі тонізуючі властивості. Тому у XVIII ст. у медичну практику було введено вживання розчину натрій дигідрогенарсенату(III) з масовою часткою розчиненої речовини NaH_2AsO_3 1% як загальноукріплюючий і тонізуючий засіб [1]. Як видно, цей хімічний елемент, якщо міститься у тканинах організму в мікрокількостях, то корисний і здатний проявляти певну токсичну дію за умов великих концентрацій його.

На початку XX ст. вперше були синтезовані органічні сполуки арсену і продемонстрований їх терапевтичний ефект при трипаномозі. Невдовзі було синтезовано сальварсан і неосальварсан, які явились справжньою революцією в лікуванні сифілісу та інших тяжких захворювань людей.

Нині відомо, що арсен посідає особливе місце серед токсичних елементів, його середнє добове надходження в організм людини з водою і їжею дуже близьке до максимальної добової норми (0,025–0,33 і 0,05 мг на 1 кг маси тіла відповідно [2]. Арсенідефіцит у людини недоказаний. Летальна доза арсену LD_{50} дорівнює 12 мг/кг. Гранично допустима концентрація (ГДК) арсену у природній прісній воді становить 0,03 мг/дм³ [3].

Основними напрямками, в яких досліджуються властивості сполук арсену нині, є вивчення форм знаходження арсену у природних об'єктах (водах, ґрунтах, повітрі); по-друге, розробка і розвиток біологічних методів дослідження наявності арсену і, по-третє, визначення арсену в біологічних матеріалах

Шляхи надходження арсену і його сполук у навколишнє середовище самі різноманітні, але серед них можна виділити найважливіші такі, як: викиди в атмосферу при висотемпературних процесах на металургійних комбінатах, при спалюванні кам'яного вугілля; втрати при добуванні, транспортуванні, збагаченні, сортуванні на гірничо-збагачувальних фабриках; надходження зі стічними водами хімічного, деревообробного, текстильного, паперового, цементного виробництв тощо. Тому на виробництвах, зв'язаних зі сполуками арсену, постійно контролюється його вміст у сировині, продукції і напівпродукції, відходах, а також в об'єктах навколишнього природного середовища.

Сьогодні розроблений метод високоефективної рідинної хроматографії для визначення хімічних форм арсену у водах [4]. Визначення хімічних форм елементів в об'єктах навколишнього природного середовища для вивчення їх поведінки у природних екосистемах є більш важливішим фактором, ніж простий елементний аналіз, оскільки відомо, що різні форми одного й того ж хімічного елемента мають різну токсичність. Наприклад, відомий ряд токсичності для арсену: $\text{As(III)} > \text{AsO}_4^{3-} > \text{метильовані форми арсену}$. Саме хімічні форми визначають рухливість і шляхи міграції елементів, тому інформація про фон важлива для вивчення процесів транспорту хімічних елементів у природних екосистемах. При визначенні сумарного вмісту елементів інструментальними методами в ряді випадків величина аналітичного сигналу залежить від хімічної форми визначуваного елемента. Таким чином, токсичність арсену залежить від форми знаходження його і від загального вмісту речовини в організмі [4].

Відомо, що для прісних вод характерна присутність арсенат(III)- (AsO_3^{3-}), арсенат(V) (AsO_4^{3-}), монометиларсенат- і диметиларсенат-іонів. Для визначення хімічних форм елементів у водних розчинах, як правило, використовують комбіновані методи, які поєднують стадії розділення і наступного детектування. Для розділення хімічних форм арсену використовують рідинну екстракцію, високоефективну рідинну хроматографію і газову хроматографію після попереднього переведення визначуваних сполук арсену в гідриди (AsH_3 , $\text{As(CH}_3)_2\text{H}$, $\text{As(CH}_3)_2\text{N}$, $\text{As(CH}_3)_3$). Питання визначення арсену у природних об'єктах у центрі уваги хіміків – екологів.

У ґрунті, як складовій частині природного середовища, арсену в середньому міститься 5–6 мг/кг ґрунту з коливанням 1–140 мг/кг. Підвищений фон вмісту цього елемента у ґрунтах обумовлений використанням арсеновмісних пестицидів і забруднення середовища

підприємствами кольорової металургії і тепловими електростанціями, які спалюють вугілля, багате Арсеном.

Для визначення малих мас арсену широко використовують сучасні фізичні і фізико-хімічні методи [2, 5]. Найбільше поширення одержали атомно-абсорбційна спектроскопія і спектрофотометрія. Але при цьому використовуються дорогі і мало доступні прилади, що затрудняє використання фізико-хімічних методів для широкого загалу. Крім того, при визначенні арсену спектрофотометричним методом найбільшу складність представляє аналіз у присутності ортофосфат-йонів (PO_4^{3-}), які широко зустрічаються у природних і технологічних зразках. Ортофосфат-йони мають властивості, подібні до властивостей ортоарсенат-йонів (AsO_4^{3-}) і визначаються з використанням тих же фотометричних реакцій, наприклад, метод “молібденової сині” [6].

Сполуки арсену мають токсичну дію, а також викликають природні, техногенні і ятрогенні форми поширення захворювань людини. Токсичність сполук арсену залежить від нагромадження їх в органах і тканинах, а також від швидкості виділення їх з організму. Підтверджено, що найтоксичніші сполуки арсену затримуються в організмі найдовше.

Канцерогенна дія арсену вивчається протягом останніх 100 років. Доказана канцерогенність неорганічних сполук арсену для шкіри і легень людини. Питання вмісту арсену в організмі людини недостатньо висвітлене в літературі, і вміст арсену в органах і рідинах організму людини дуже нерівномірний і менше норми. З іншого боку, Арсен, який має репутацію токсичного, у певних дозах є життєво необхідним. Надходження у жовч арсену є визначаючим фактором для їх екскреції з калом, причому концентрація арсену у жовчі не залежить від дози внутрішньовенного введення арсену. Порівняний аналіз величин екскреції арсену з жовчю і калом свідчать, що арсен повторно адсорбується кишечником. Встановлено, що арсен володіє максимальним всмоктуванням у шлунково-кишковому тракті, що він належить до загальновідомих токсичних речовин-мікроелементів.

Дослідження на тваринах з різним вмістом арсену потребувало розробки нових методів визначення його концентрацій у тканинах. Перед аналітиками стала важка задача – створення таких методів якісного і кількісного аналізу, які дозволяли б визначати мікрокількості арсену.

Біологічні методи аналізу арсену [7] ґрунтуються на тому, що для життєдіяльності (росту, розмноження, нормального функціонування) всіх живих істот необхідне середовище строго певного хімічного складу. При зміні цього складу, наприклад, при виключенні із середовища якогось компоненту або введенні додаткової (визначуваної) сполуки організм через деякий час, іноді практично зразу, подає певний відповідний сигнал. Установлення зв'язку характеру або інтенсивності відповідного сигналу організму з кількістю введення в середовище або виключення із середовища компоненту слугує для його виявлення і визначення.

Аналітичними індикаторами в біологічних методах аналізу є різні живі організми, їх органи і тканини, фізіологічні функції і т.п. При використанні індикаторними організмами мікроорганізмів (бактерій, дріжджів, водоростей, цвільових грибів) спостерігають, як зі зміною хімічного складу живильного середовища змінюється динаміка росту окремої клітини чи популяції в цілому і порівнюють з контрольним дослідом. Інтенсивність росту (розмноження,

пригнічення) популяцій найчастіше оцінюють оптичними або електрохімічними методами. У неорганічному аналізі широко використовуються мікроорганізми цвільові гриби. Встановлено, що до найбільш пригнічуючих за дією на ці культури належать і сполуки арсену, зокрема гідрогенарсенат(III)-йони (HAsO_3^{2-}) масою 100 мкг/см^3 (при $P = 0,95$) [7].

Деякі сполуки арсену легко летять, що є причиною його втрат в ході аналізу. Втрати арсену спостерігаються за нагрівання сполук арсену(III) і навіть(V) у присутності хлоридів і бромідів, а також при сплавленні проби з содовим плавнем (наприклад, Na_2CO_3 чи $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{K}_2\text{CO}_3$). Значні втрати арсену відбуваються при дії сильних відновників, які відновлюють сполуки арсену до арсину. Леткість деяких сполук арсену сприяє порівняно легкому відокремленню його від інших елементів. Відокремлення проводять шляхом відгонки арсен(III) хлориду з розчину хлоридної кислоти. Арсен(III) бромід теж летка сполука, тому відгонку арсену часто проводять у присутності бромиду. На відміну від арсен(V) хлориду (AsCl_5) арсен(V) бромід (AsBr_5) – летка сполука, тому його можна відігнати з розчину, який містить бромідну кислоту, суміш бромідної (HBr) і хлоратної(VII) (HClO_4) кислот або суміш бромідної, ортофосфатної (H_3PO_4) і хлоратної(VII) кислот. Дуже малі кількості арсену відганяють у вигляді арсину (AsH_3).

Досить широке використання одержали екстракційні методи відокремлення арсену. З цією метою найчастіше використовують екстрацію арсен(III) хлориду (AsCl_3) тетрахлорокарбонем (CCl_4) із хлоридних розчинів; арсен(III) екстрагують також у вигляді йодиду та дитіокарбамату. Екстракційне розділення арсену, фосфору і силіцію проводять у вигляді їх гетерополікислот. При цьому використовують різне відношення їх до деяких органічних розчинників. У ряді випадків для відокремлення арсену рекомендується використовувати йонообмінники [8]. Методом відгонки можна відокремити арсен з помилкою 3–10%, якщо вміст арсену не перевищує 1–3 мкг, при більшому вмісті – помилка зменшується.

При цьому заважають тетрахлорогерманій (GeCl_4), станум тетрахлорид (SnCl_4), стибій трихлорид (SbCl_3) і тетрахлороселен (SeCl_4), а також окисники, в тому числі й нітрат-йони (NO_3^-).

Найпростішим, чутливим і експресним методом визначення арсену є метод Гутцайта, відновлення сполук арсену до арсину моногідрогеном з наступним окисненням арсину аргентум(1+)- чи меркурій(2+)-йонами, якими просочують звичайний фільтрувальний папір або інші носії (наприклад, силікагель, алюмогель, порцеляновий порошок) [9]. У результаті реакції на носії останній забарвлюється в жовтий чи чорний колір залежно від вмісту арсену у пробі. Вміст арсену визначають візуальною колориметрією, порівнюючи з кольоровою шкалою, побудованою за стандартними розчинами сполук арсену. Недоліком цього методу визначення вмісту арсену є те, що візуальна колориметрія суб'єктивна і при цьому можливі значні помилки у визначенні арсену (15–35% відносних).

Нині метод Гутцайта вдосконалений [10] завдяки зміні конструкції приладу і використанню комп'ютера зі сканером для обробки результатів експериментів, що забезпечило зниження погрішності аналізу. Арсен у модельних розчинах з його вмістом від 0,05 до 0,6 мкг у пробі об'ємом 2 см^3 може бути визначений з відносним стандартним відхиленням не більше 0,1.

Границя виявлення $0,01 \text{ мкг/см}^3$, що становить $0,3 \text{ ГДК}$ у воді. Встановлено, що ортофосфат-йони не заважають визначенню арсену у вигляді арсину.

Питання визначення "металічних отрут", і зокрема, арсену в біологічних об'єктах у центрі уваги судово-медичних токсикологів і токсикологів узагалі. Останнє пояснюється тим, що арсен і його сполуки мають високу токсичність, уражають усі системи організму і можуть викликати злоякісні новоутворення.

Всі методи визначення арсену, які використовуються в судово-токсикологічному і в хіміко-токсикологічному аналізах, ґрунтуються на переведенні його в арсин (AsH_3) з наступним визначенням арсину за допомогою окисника (наприклад, йоду у присутності натрій гідрокарбонату – NaHCO_3) або деструкцією арсину в інертному середовищі до арсену (метод Марша) [5, 8, 11]. Недоліком вказаних методів визначення арсену у вигляді арсину є неповне утворення арсину і неповне його поглинання, заважаючи для Германію, Фосфору, Стибію та Сульфурі, які за цих умов утворюють германан (GeH_4), фосфін (PH_3) стибін (SbH_3) та водень сульфід і летять разом з арсином, а також важких метал-іонів, наприклад, свинцю(II), кадмю(II), аргентуму(I), нікелю(II), кобальту(II), кадмію(II), барію(II), стронцію(II), ртуті(II) тощо). Селен не заважає відокремлювати арсен відгонкою у вигляді арсину, окисники сильно заважають виділенню арсину.

Відомі методи, в основному, відносяться до виявлення арсену в розчинах неорганічних (наприклад, чорні метали, залізни, марганцеві руди і агломерати, продукти кольорової металургії, металічна мідь і її сплави, чисті метали – стибій, ніобій, ванадій, галій, індій, талій, металеве золото і силіцій) і органічних сполук [12]. Якісне виявлення арсену в біологічних матеріалах недостатньо вивчене, а тому мало представлене в літературі.

Визначення мінеральних речовин (макро- і мікроелементів) у біологічних об'єктах – важке завдання. Антропогенна дія на навколишнє середовище веде до поступового нагромадження токсичних мікроелементів у тому числі й арсену в організмі і тканинах тварин і рослин і, як наслідок, до забруднення продуктів харчування, одержуваних з цієї сировини. Тому аналітичний контроль за вмістом токсичних мікроелементів проводиться дуже строго. Визначення мікроелементів у біологічних об'єктах супряжено з необхідністю їх мінералізації (озоління). Мінералізацію проводять мокрим або сухим способом. Мокра мінералізація – це обробка біологічного зразка сумішшю концентрованих розчинів сильних мінеральних кислот або кислот і окисників, хоч іноді мокру мінералізацію проводять і з використанням ультразвуку, що значно прискорює процес розчинення і знижує втрати мікроелементів. При звичайній мокрій мінералізації втрати мікроелементів істотно зменшуються, але зростає ймовірність забруднення зразка при використанні багатьох реагентів.

Останнім часом для виявлення арсену в біологічних матеріалах використовують фотометричні, екстракційно-фотометричні і атомно-абсорбційні методи. Питання екстракційно-хроматографічного визначення неорганічних отруйних сполук у біологічних матеріалах менш розроблені. Тому представляє інтерес дослідження можливостей використання екстракційно-хроматографічного методу для якісного визначення арсену в біологічних матеріалах, яке ґрунтується на концентруванні арсену методом мокрої мінералізації (спалювання біологічного об'єкту).

Експериментальна частина

Реактиви та їх приготування

Водний розчин калій йодиду (KI) з титром $\text{KI } 1,3 \text{ г/см}^3$, готували за наважкою речовини калій йодиду кваліфікації х.ч.

Концентрована хлоридна кислота, х.ч., $\rho(\text{HCl}) = 1,19 \text{ г/см}^3$.

Трихлорометан (CHCl_3), х.ч., перегнаний та очищений активованим вугіллям у динамічному режимі. Для цього трихлорометан об'ємом 50 см^3 пропускали крізь 20 г активованого вугілля, поміщеного в бюретку об'ємом 100 см^3 , зі швидкістю 1 крапля за секунду. Активованим вугіллям використовували медичний препарат "Карболонг".

Етанол ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), ректифікат.

Метанол (CH_3OH), х.ч.

Пропанон-2, х.ч.

Формалін.

Натрій сульфід (Na_2S), ч. або ферум(II) сульфід (FeS), т.

Водний розчин свинцю(II) нітрату з масовою часткою речовини $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 5 % готували за наважкою речовини свинцю(II) нітрату кваліфікації х.ч.

Водний розчин амоніаку з масовою часткою речовини NH_3 25 %, х.ч.

Водний розчин натрій гідроксиду з масовою часткою розчиненої речовини NaOH 40 % готували за наважкою речовини кваліфікації ч.д.а., вільний від арсену.

Концентровані сульфатна (H_2SO_4) і нітратна (HNO_3) кислоти, марок х.ч.

Стандартним розчином "свідка" – використовували водний розчин натрій дигідрогенарсенату(III) (NaH_2AsO_3) з масовою концентрацією розчиненої речовини NaH_2AsO_3 $1 \cdot 10^{-3} \text{ г/см}^3$.

Етанольний розчин хлоридної кислоти HCl готували шляхом змішування концентрованої хлоридної кислоти і етанолу у співвідношенні 1:4. Для очищення концентрованої хлоридної кислоти від домішок арсену до 150 см^3 її додавали 2 см^3 розчину калій йодиду і тричі екстрагували трихлорометаном порціями по 20 см^3 протягом 2 хв.

Лужний розчин натрій тетрагідроксостанату(II) – $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_4]$ одержували додаванням до 10 см^3 розчину станум(II) нітрату з масовою часткою речовини $\text{Sn}(\text{NO}_3)_2$ 5 % краплями розчину натрій гідроксиду з масовою часткою речовини NaOH 40 % до повного розчинення утвореного осаду станум(II) гідроксиду – $\text{Sn}(\text{OH})_2$.

Розчин дифеніламіну в концентрованій сульфатній кислоті марки х.ч.

Бідистильована вода, одержана в апараті із кварцового скла.

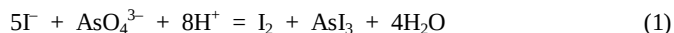
Обладнання

Пластинки для тонкошарової хроматографії "Silufol" розміром $10 \times 10 \text{ см}$ на полімерній підложці, без люмінесцентної добавки виробництва Росії; ділильні скляні лійки місткістю 100 і 150 см^3 ; скляні піпетки місткістю 1 , 2 і 20 см^3 ; мірні циліндри об'ємом 25 см^3 ; чашки порцелянові для випарювання місткістю 50 см^3 ; хроматографічна камера; мікрошприць об'ємом 5 мкл або скляні капіляри; пульверизатор.

Методика роботи

Для переведення біологічного матеріалу в аналітичну форму використовували метод мокрої мінералізації (метод спалювання проби сумішшю концентрованих сульфатної(VI) і нітратної(V) кислот за нагрівання), чим досягалось концентрування мікрокілкіостей арсену у досліджуваному біологічному об'єкті. Для цього подрібнений ножицями біологічний матеріал масою 100 г переносили в колбу К'ельдаля і додавали 75 см³ суміші з рівних частин концентрованих сульфатної і нітратної кислот та води. Колбу закріплювали у штативі вертикально, а зверху закріплювали ділильну лійку з концентрованою нітратною кислотою та водою, змішаних у співвідношенні (1:1). Колбу нагрівали на полум'ї пальника спочатку обережно, а після стадії деструкції – сильніше, періодично додаючи розчин нітратної(V) кислоти і запобігаючи обуглюванню біологічного матеріалу. Кінцем мінералізації вважали такий стан мінералізату, коли за нагрівання його без додавання нітратної(V) кислоти до стадії сильного виділення важкої пари сульфур(VI) оксиду (SO₃) мінералізація не темніє. Після мінералізації до мінералізату додавали 15 см³ бідистильованої води і нагрівали до 110–130 °С. До нагрітої рідини краплями додавали формалін, періодично перевіряючи повноту денітрації пробую з дифеніламіном. Після закінчення денітрації мінералізація охолоджували, кількісно переносили у мірну колбу місткістю 200 см³ (при необхідності, профільтрувавши його) та доводили об'єм у колбі до риски бідистильованою водою. При використанні іншої маси біологічного матеріалу, але не менше 20 г, кількості концентрованої сульфатної(VI) та нітратної(V) кислот, а також кінцевий об'єм мінералізату відповідно зменшували.

У ділильну лійку місткістю 100 см³ попередньо поміщали 20 см³ трихлорометану, переносили 20 см³ світлого мінералізату, який відповідає 10 г біологічного матеріалу, якщо брали 100 г, і додавали 0,2 см³ розчину калій йодиду. Останній додавали для окисно-відновного переведення можливо присутніх сполук арсену(V) в арсен(III) йодид (1):



та відновлення можливо присутніх домішок у мінералізаті як, наприклад, феруму(III) до феруму(II) (2):



і купруму(II) до купруму(I) (3):



Після закінчення окисно-відновних процесів у лійці (1–2 хв) до мінералізату додавали 60 см³ концентрованої хлоридної кислоти, очищеної від арсену, і арсен(III) йодид екстрагували трихлорометаном протягом 2 хв. Після розділення шарів трихлорометановий шар зливали в іншу ділильну лійку, а суміш мінералізату і хлоридної кислоти екстрагували ще двічі трихлорометаном порціями по 10 см³.

Зібрані трихлорометанові екстракти арсен(III) йодиду промивали 25 см³ 9 М розчину хлоридної кислоти, очищеної від арсену, і залишали відстоюватися на 10 хв. Після відстоювання шар трихлорометану зливали в порцелянову чашку для випарювання, попереджуючи попадання водно-

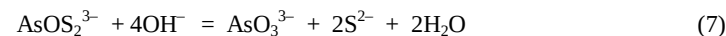
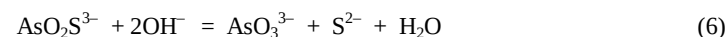
кислотного шару, і залишали стояти у витяжній шафі до повного видалення трихлорометану за кімнатної температури.

Сухий залишок арсен(III) йодиду в чашці змивали невеликим об'ємом (≈ 0,5 см³) пропанону-2 і кількісно переносили капіляром на стартову лінію хроматографічної пластинки із закріпленим шаром силікагелю (пластини “Silufol” розміром 10x10 см на полімерній підложці, без люмінесцентної добавки виробництва Росії). Поряд із досліджуванним екстрактом арсен(III) йодиду на пластинку наносили 1–2 мкл стандартного розчину “свідка” натрій дигідрогенарсенату(III).

Пластинку із пробами хроматографували в системі розчинників (метанол : етанол : амоніак з масовою часткою речовини NH₃ 25%) у співвідношенні об'ємів 8:2:1 до просування фронту розчинників на 8,5 см. Хроматографічну камеру попередньо насичували парою цих розчинників протягом 30 хв. Після закінчення хроматографування, пластинку просушували (під феном) до повного видалення запаху розчинників, обприскували етанольним розчином гідроген хлориду і послідовно проявляли двома реактивами. Спочатку переносили в камеру, насичену гідроген сульфідом, і витримували в камері 2–3 хв. За цей час на хроматограмі з'являються лимонно-жовтого кольору плями арсен(III) сульфідів із R_F 48–52 (4):



Після появи плям пластинку висушували під феном до повного видалення запаху гідроген сульфідів, після чого пластинку обприскували лужним розчином натрій тетрагідроксостанату(II). При цьому жовті плями арсен(III) сульфідів змінювались на сіро-коричневі станом моносульфідів, який утворюється в реакціях (5–8):



Результати та їх обговорення

Вперше досліджена можливість екстракційно-хроматографічного визначення арсену в біологічних об'єктах, зокрема в біологічних матеріалах тваринного походження, після попередньої мінералізації сумішшю концентрованих сульфатної і нітратної кислот.

Перевірили вплив інших домішок на виявлення арсену в біологічному матеріалі. Встановили, що присутність стибій(III)-, селен(IV)- і германій(IV)-йонів у значних кількостях не заважає якісному виявленню арсену.

Придатність розробленої аналітичної методики і хімізму реакцій відкриття арсену в біологічному матеріалі оцінювали за такими критеріями:

достатня швидкість перебігу хімічних реакцій;

добра “візуальна чутливість”, тобто здатність ока розрізняти інтенсивність і відтінки кольору в досліджуваному діапазоні концентрацій арсену, у нашому випадку ці концентрації нижчі ГДК на арсен у біологічних об'єктах;

стійкість візуального ефекту (наприклад, для візуальної оцінки колір, який спостерігається, повинен зберігатися близько 10 хв і більше);

простота проведення окремих операцій визначення арсену в біологічному матеріалі;

доступність реактивів та обладнання.

Експерименти показали, що відкриваний мінімум арсену при проявленні гідроген сульфідом дорівнює 2 мкг арсену у пробі, а лужним розчином натрій тетрагідроксостанату(II) – 0,9 мкг. Методика апробована на тваринних і рослинних біологічних матеріалах.

Пропонований метод якісного екстракційно-хроматографічного визначення арсену в біологічному матеріалі специфічний, чутливий, простий у виконанні, дозволяє одержати і кількісну інформацію про вміст арсену в досліджуваному зразку, тому можна використовувати для визначення арсену в біологічних матеріалах тваринного і рослинного походження.

ЛІТЕРАТУРА

1. Авцын А. П., Жаворонков А. А., Риш М. А., Строчкова Л. С. Микроэлементозы человека. –М.: Медицина, 1991. С. 266.
2. Шер А. А., Муратова Н. М., Жир-Лебедев В. Н. и др. Методы анализа пищевых продуктов (Проблемы аналитической химии, т. VIII) /Отв. Ред. Клячко Ю. А., Беленький С. М. –М.: Наука, 1988. С. 226.
3. Беспаятнов Г. П., Кротов Ю. А. Предельно допустимые концентрации химических веществ в окружающей среде. Справочник. –Л.: Химия, 1985. С. 59.
4. Шуваева О. В., Кощеева О. С., Бейзель Н. Ф. //Журн. аналит. химии, 2002, т. 57, №11. С. 1219–1223.
5. Немодрук А. А. Аналитическая химия мышьяка. –М.: Наука, 1976. 244 с.
6. Дедкова В.П. и др. //Журн. аналит. химии, 2002, т.57, №1. С. 355–359.
7. Основы аналитической химии. В двух книгах. Методы химического анализа. Книга 2./Под ред. акад. Ю. А. Золотова. –М.: Высшая школа, 1999. С. 398-403.
8. Бабко А. К., Пилипенко А. Т. Фотометрический анализ. Методы определения неметаллов. –М.: Химия, 1974. С. 134–174.
9. Перегуд Е. А., Быховская М. С., Гернет Е. В. Быстрые методы определения вредных веществ в воздухе. –М.: Мир, 1970. С. 94–97.
10. Абражеев Р. В., Зорин А. Д., Савинова Н. П., Санникова Ю. И. //Журн. аналит. химии. 2002, том 57, №3. С. 330–333.
11. Бабко А. К., Пилипенко А. Т. Фотометрический анализ. Методы определения неметаллов. –М.: Химия, 1974. С. 134–174.
12. Файгель Ф., Ангер В. Капельный анализ неорганических веществ. Т. 1. М.: – Мир, 1976. С. 365–367. Т. 2. С. 241–243.
13. Швайкова М. Д. Судебная химия. –М. Медицина, 1965. С. 208–210, 213–214, 227–237.

УДК 543.253:546.742

В.І. Бойко, О.В. Білий, В.М. Бочарнікова, Р.Л. Галаган

ВИЗНАЧЕННЯ КАТІОНІВ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ МЕТОДОМ АДСОРБЦІЙНОЇ ІНВЕРСІЙНОЇ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРІЇ НА ВУГІЛЬНО-ПАСТОВИХ ЕЛЕКТРОДАХ

Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького
м. Черкаси, бульвар Шевченка, 81

Розроблено методики адсорбційного інверсійного вольтамперометричного визначення катіонів важких металів на вугільно-пастових електродах, модифікованих специфічними реактивами. Встановлено оптимальний режим електрохімічної активації електродів, що забезпечує зниження межі виявлення деполіаризаторів.

Разработано методики адсорбционного инверсионного вольтамперометрического определения катионов тяжелых металлов на угольно-пастовых электродах, модифицированных специфическими реагентами. Установлено оптимальный режим электрохимической активации электродов, обеспечивающий снижение предела обнаружения деполаризаторов.

Developed new methods of absorption-inversional heavy metal kation definition on carbon paste electrodes, modified by specific reagents. Established optimal electro-chemical activation regime of electrodes, which supply a decrease of substance level definition.

Одним із найбільш ефективних способів підвищення функціональних властивостей електродів, що використовуються в вольтамперометричному аналізі, є їх хімічне модифікування. Підготовка електродів у такий спосіб забезпечує не лише підвищення чутливості і надійності власне сенсорної частини електроду, а й забезпечує селективність відгуку. Модифікування електродів здійснюється такими хімічними способами [1]: адсорбція модифікатора, ковалентна пришивка модифікатора до хімічно активних кінцевих груп електроду (останні створюються в результаті спеціальної хімічної обробки поверхні електроду), нанесення полімерних плівок на поверхню електроду, введення модифікатора у вугільну пасту.

Останній із запропонованих способів широко застосовується для виготовлення електродів на основі вуглецю [2–5].

Модифіковані в такий спосіб електроди є не складними у виготовленні, дешеві, доступні, забезпечують можливість введення в систему широкого спектру модифікаторів, тобто склад такого виду сенсорів гнучкий.

Перевагою вугільно-пастових електродів (ВПЕ) є можливість їх використання при мініятуризації систем аналітичного контролю. Малі за розміром електроди дозволяють проводити виміри *in vivo* в тканинах, *in situ* та в потоці.

Для покращення співвідношення сигнал/шум при вольтамперометричному визначенні слідових кількостей речовин необхідно проводити їх попереднє концентрування на поверхні або в фазі індикаторного електрода. Вже багато років поспіль поряд з електроконцентруванням широко і успішно використовується адсорбційне концентрування. Адсорбційне концентрування речовин, що визначаються, відрізняється від електроконцентрування, принаймні двома важливими перевагами. По-перше, в цьому разі можна накопичувати елемент практично в будь-якому ступені окиснення, а не лише в елементному стані. По-друге, накопичувати можна будь-які речовини (органічні сполуки, комплекси металів з органічними реагентами тощо) [6]. Для впровадження цього варіанту вольтамперометрії, що одержав назву адсорбційної інверсійної вольтамперометрії, дуже зручними є хімічно модифіковані електроди на основі вуглецю. Тому метою нашої роботи була розробка вугільно-пастових електродів, пошук оптимального режиму їх активації та проведення адсорбційно інверсійних вольтамперометричних досліджень.

Експериментальна частина. В якості основи для виготовлення електродів використовували стрижні спектрального вуглецю марки В-3. Механічно наструганий вуглець, ретельно розтирали в фарфоровій ступці, просіювали через сито з діаметром отворів 0,1 мм. Парафін медичний виконував функцію в'язучої речовини. В якості модифікаторів використовували неорганічні та органічні речовини, що давали специфічні реакції з йонами досліджуваних речовин. Вказані інгредієнти змішували у певних співвідношеннях, ретельно перемішували в фарфоровому тиглі, розплавляли на піщаній бані. Одержану гомогенну масу переносили в скляні трубки діаметром 2 мм, висотою 40 мм, вставляючи в один з кінців мідний струмопровід. Поверхню протилежного боку електрода вирівнювали на фільтрувальному папері. Після кожного виміру поверхню електрода поновлювали електрохімічно, витримуючи електрод при відповідних потенціалах.

Дослідження та активацію електрода проводили на потенціостаті ПИ-50-1, поляризацію робочого електрода здійснювали в трьохелектродній ячейці з аргентхлоридним електродом порівняння і платиновим платиновим допоміжним електродом. В якості індикаторних електродів використовували виготовлені за вище вказаною методикою хімічно модифіковані вугільно-пастові електроди.

Сталість температури ($25 \pm 0,5^\circ\text{C}$) розчинів в електрохімічній ячейці забезпечували за допомогою термостату. Видалення розчиненого в розчинах кисню здійснювали барботуванням азоту подовж 600 с. Реєстрацію аналітичного сигналу здійснювали автоматично за допомогою самописця при швидкості розгортки потенціалу 10,0 мВ/с.

Електрохімічна обробка електрода полягала у накладанні на нього певного числа циклів імпульсів (N) прямокутної форми з позитивним потенціалом E_1 рівним 1,5 В тривалістю 0,1 с і негативним потенціалом E_2 , рівним $-1,0$ В тривалістю 0,1 с в досліджуваному розчині.

В якості фонового електроліту використовували ацетатний буферний розчин (рН=4,5), рН якого вимірювали рН-метром типу рН-150.

Результати та їх обговорення. Співвідношення вуглецю, як струмопровідного матеріалу, і парафіну, в'язучої складової, в електродній масі наступне: 1:1, 2:1 та 3:1. У випадку рівних співвідношень електродний матеріал не забезпечував достатньої електропровідності, у разі 3-кратного надлишку вуглецю електродний матеріал був крихким, при механічній обробці розшаровувався, не давав гладкої відтворюваної поверхні торця. Оптимальним виявилось співвідношення з двократним надлишком вуглецю. Для визначення оптимального вмісту модифікатора суміші готували з масовим співвідношенням компонентів у відповідності до табл. 1. Отримали вольтамперограми розчинів нітратів катіонів важких металів з молярною концентрацією $5 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ в режимі лінійної розгортки потенціалу. Висоти катодних піків в залежності від вмісту модифікатора представлено в табл. 1.

Таблиця 1
Величина піків струмів відновлення (мкА) $5 \cdot 10^{-4}$ М розчинів катіонів важких металів у залежності від різного вмісту модифікаторів

Номер комбі- нації	Масове співвідношення інгредієнтів			Висота катодного піка, мкА				
	вуг- лець	пара- фін	модифі- катор	Cu ²⁺	Pb ²⁺	Sn ²⁺	Zn ²⁺	Ni ²⁺
1	2	1	1,00	61	64	54	71	79
2	2	1	0,50	60	63	55	71	79
3	2	1	0,33	59	63	55	70	78
4	2	1	0,25	58	62	52	68	75
5	2	1	0,20	42	58	48	64	60

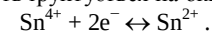
Встановлено, що оптимальним є масове співвідношення вуглець : парафін : модифікатор як 6 : 3 : 1.

Для визначення купрум(II)-катіонів у якості модифікатора використали діетилдитіокарбамат.

Одержали цикловольтамперограми розчинів купрум(II) нітрату в межах концентрацій $1,0 \cdot 10^{-4}$ – $1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³. Висоти катодних піків використані для побудови калібрувального графіка для визначення Cu²⁺-іонів в межах зазначених концентрацій. Рівняння кривої виведене методом найменших квадратів має вигляд: $y = 1,13 + 1,02 \cdot 10^{-1}x$.

В якості модифікатора при розробці вугільного пастового електрода для визначення плюмбум(II)-катіонів використали калій хромат. Потенціал відновлення плюмбум(II)-катіонів на такому електроді становить $-0,42$ В. Змінюючи концентрацію деполяризатора в межах від $1,0 \cdot 10^{-4}$ до $1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³, зняли серію цикловольтамперограм. Висоти катодних піків лінійно залежать від концентрації деполяризатора. Рівняння калібрувального графіка, виведене методом найменших квадратів, має вигляд: $y = -0,81 + 9,00 \cdot 10^{-2}x$.

Сконцентрувати на поверхні електрода станум(II)-катіони, скориставшись загальноприйнятими аналітичними реакціями, не можливо, оскільки переважна їх більшість ґрунтується на окисно-відновній реакції:



Для накопичення Sn^{2+} -іонів в електродній пасті в якості модифікатора використали натрій сульфід, що утворює важкорозчинну сіль станум(II) сульфід ($\text{DP}_{\text{SnS}}=1,0 \cdot 10^{-28}$). Провели цикловольтамперометричне дослідження серії розчинів, що містили Sn^{2+} -іони в межах концентрацій від $1,0 \cdot 10^{-4}$ до $1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³. Вершина катодного піка припадає на потенціал $-0,46$ В. Результати дослідження представлено у вигляді трьохмірного графіка на рис. 1.

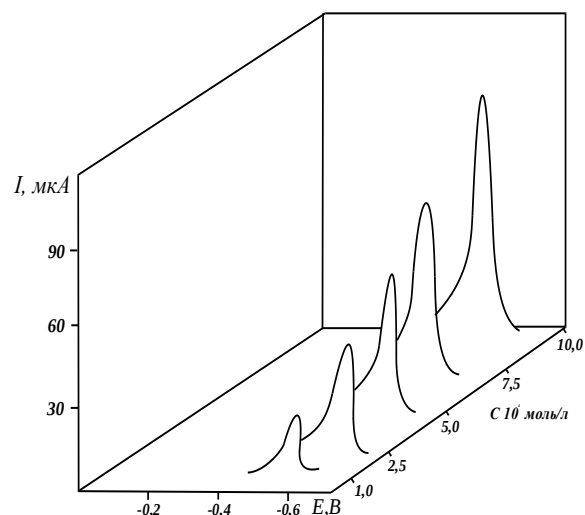


Рис. 1. Катодні гілки цикловольтамперограм станум(II)-катіонів на вугільному пастовому електроді модифікованому натрій сульфідом на фоні ацетатного буферу ($\text{pH}=4,5$) з різною концентрацією деполаризатора ($V_{\text{розг.}}=10$ мВ/с).

Рівняння, виведене методом найменших квадратів, має вигляд: $y=2,13+1,34 \cdot 10^{-1}x$.

Цинк-катіони легко вступають у реакції комплексоутворення з дитизином. Цей процес використали для концентрування Zn^{2+} -іонів на поверхні вугільного пастового електроду. Одержані на такому електроді цикловольтамперограми мають катодний пік при потенціалі $-0,92$ В. На основі результатів цикловольтамперометричного дослідження серії розчинів Zn^{2+} -іонів в межах концентрацій $1,0 \cdot 10^{-4}$ – $1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ побудовано калібрувальний графік, що описується рівнянням виду: $y=-0,10+7,25 \cdot 10^{-2}x$.

Реактив Чугусва (диметилглюксим) з нікол(II)-катіонами утворює стійкий комплекс. Це призводить до накопичення Ni^{2+} -іонів у поверхневому електродному шарі. Отримали серію цикловольтамперограм розчинів, що містять Ni^{2+} -іони в межах концентрацій від $1,0 \cdot 10^{-4}$ до $1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³. Потенціал відновлення $-0,72$ В. Залежність $I_p=f(c(\text{Ni}^{2+}))$ має лінійний характер. Рівняння залежності, яке виведено методом найменших квадратів, має вигляд: $y=-0,31+6,68 \cdot 10^{-2}x$.

При зменшенні концентрації йонів важких металів до інтервалу $1,0 \cdot 10^{-5}$ – $1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ лінійна залежність висоти піків від вмісту деполаризатора порушується. З метою поліпшення характеристик електродів проведено їх електрохімічну активацію. Оптимізація умов електрохімічної активації електродів полягала в накладанні таких потенціалів і числа циклів імпульсів (N), при яких градувальний графік був би прямолінійним, проходив через початок всієї координат, а аналітичний сигнал (АС) був би чітким і добре відтворюваним.

Для цього реєстрували вольтамперограми, що одержували на активованих електродах, причому активацію електродів здійснювали при різних величинах потенціалів E, та різному числі циклів імпульсів N, при сталому часі ($\tau=0,1$ с), доки не одержали чіткий АС результату. Одержані результати наведені в табл. 2.

Таблиця 2.
Величина піків струмів відновлення (мкА) $5,0 \cdot 10^{-4}$ М розчинів катіонів важких металів у залежності від режиму активації вугільно-пастових електродів

Ка- ті- он	Параметр										
	E ₁ , В	0	1,0	1,5	2,0	1,0	1,5	2,0	1,0	1,5	2,0
	τ, с	0	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
	N	0	50	50	50	500	500	500	5000	5000	5000
Cu ²⁺		16	32	34	34	38	45	45	38	44	45
Pb ²⁺		14	18	20	20	22	28	28	23	28	27
Sn ²⁺		18	24	30	30	30	34	34	30	35	34
Zn ²⁺		8	10	14	14	12	18	18	13	19	19
Ni ²⁺		14	18	22	22	28	36	36	29	36	36

Таким чином, емпіричним шляхом встановлено, що $E_1=1,5$ В, тривалість $0,1$ с, $N=500$; $E_2=-0,1$ В, тривалість $0,1$ с, $N=500$ є оптимальними. У ряді випадків спостерігалось несуттєве зростання висоти катодного піка при збільшенні числа імпульсів від 500 до 5000. Проте це зростання на стільки не суттєве, що цілком нівелюється часовими затратами на процес активації електроду.

При зниженні концентрації купрум(II)-катіонів до $1,0 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³ адсорбційно-інверсійні вольтамперограми, отримані на активованому електроді мали величину піків струму приблизно на порядок більшу, ніж на необробленому електроді. Електрохімічна обробка сприяє тонкому розкриттю внутрішньої і регенерації зовнішньої пористості вугільно-пастового електроду, через що кількість міді, що осаджується, збільшується. На це вказують такі факти: градувальний графік набуває прямолінійного вигляду, потенціал катодного піка міді, при концентрації її йонів в інтервалі $1,0 \cdot 10^{-5}$ – $1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ має стабільне значення ($0,12$ В).

При проведенні адсорбційних інверсійних вольтамперометричних досліджень розчинів плумбум(II)-катіонів після активації вугільно-пастового електроду спостерігається перехід градувального графіка від кривих з насиченням до кривих з прямолінійною залежністю висоти піків від концентрації деполаризатора (рис. 2).

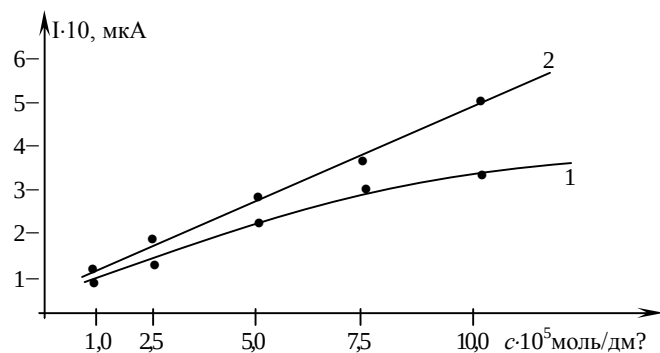


Рис. 2. Градувальні графіки для визначення п्लомбум(II)-катіонів у розчинах на вугільно-пастовому електроді:

1) неактивований ВПЕ; 2) активований ВПЕ

Спостерігається зростання величини піків струму. Електрохімічна обробка збільшує і фоновий струм, через що зростає межа виявлення деполаризатора. Проте небажаний ефект електрохімічної обробки повністю компенсується тим, що величини піків струму вольтамперограм прямо пропорційні концентрації п्लомбум(II)-катіонів у розчинах

Електрохімічна обробка ВПЕ при визначенні станум(II) катіонів обумовлює не лише кількісні зміни у залежності $I = f(E)$, криві мають й певні якісні відмінності (рис. 3).

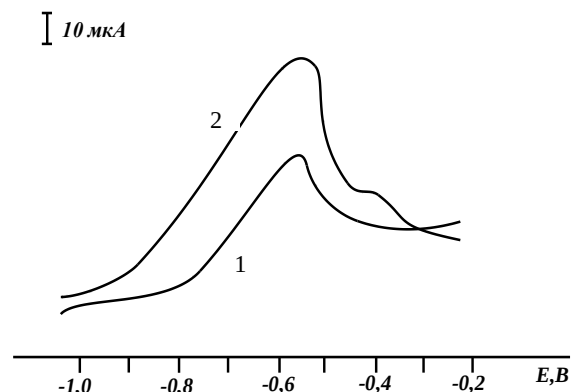


Рис. 3. Анодні адсорбційно-інверсійні вольтамперограми $7,5 \cdot 10^{-5}$ М розчинів станум(II) нітрату без електрохімічної активації (1) та після електрохімічної обробки (2) вугільно-пастового електроду, умови активації $E_1 = 1,5$ В; $\tau = 0,1$ с; $N = 500$

Активация электрода ведет до виникнення анодного піка не лише при потенціалі $-0,55$ В, що відповідає процесу $\text{Sn}^{2+} - 2e = \text{Sn}^{4+}$, а й обумовлює

появу додаткового дещо меншого за висотою піка при потенціалі $-0,45$ В, що швидше всього обумовлений переходом $\text{Sn}^{2+} - 2e = \text{Sn}^{4+}$.

Вплив активації ВПЕ на вигляд вольтамперограм у розчинах цинк-катіонів ідентичний до того, що мав місце в розчинах п्लомбум(II) катіонів: спостерігається перехід вигляду градувального графіка від кривих з насиченням до кривих, що мають лінійну залежність висоти піка від концентрації деполаризатора.

З ростом висоти піків струмів на вольтамперограмах, одержаних на активованих ВПЕ швидше всього слід пояснювати тим, що в процесі активації електроду відбувається перебудова структури поверхневого шару електроду.

Залежність величини піка струму йонізації нікелю від концентрації його йонів у розчині на необробленому електроді за умов напівбезкінечної області дифузії в інтервалі концентрацій $1,0 \cdot 10^{-5}$ – $1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ є експоненційною, вольтамперограми погано відтворюються, що ускладнює кількісне визначення нікол(II)-катіонів.

При визначенні нікол(II)-катіонів у розчинах за умов електрохімічної обробки електроду спостерігається ефект “тренування” електроду, який полягає в тому, що після обробки електроду катодний струм, що слугує аналітичним сигналом, збільшується, градувальний графік набуває прямолінійного вигляду.

При зниженні концентрації розчинів до інтервалу $1,0 \cdot 10^{-6}$ – $1,0 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³ ефект “тренування” проявляється слабше, ймовірно, внаслідок досягнення області насичення поверхні електроду відновленими нікол(II)-катіонами.

Висновки:

– встановлено, що для забезпечення необхідної електропровідності, компактної, легко відтворюваної поверхні та вибіркової дії електроду оптимальним співвідношенням між вуглецевою основою, в'яжучою речовиною парафіном та модифікатором є співвідношення 6 : 3 : 1;

– при проведенні досліджень методом адсорбційної інверсійної вольтамперометрії електрохімічна активація електроду, що проводилась в режимі $E_1 = 1,5$ В подовж 0,1 с при $N = 500$, $E_2 = -1,0$ В подовж 0,1 с при $N = 500$, знижує межу виявлення катіонів важких металів від $1,0 \cdot 10^{-4}$ до $1,0 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³.

ЛІТЕРАТУРА

- Будников Т.К. // Журнал аналитической химии. – 1996. – Т. 51. – №4. – С. 374-375.
- Надежина Л.С., Пронина О.В., Яковлева Н.Ю. // Журнал аналитической химии. – 1995. – Т. 50. – №11. – С. 1164-1166.
- Шайдарова Л.Т., Федорова И.Л., Улахович Н.А. Будников Г.К. // Журнал аналитической химии. – 1997. – Т. 52. – №3. – С. 268-272.
- Улахович Н.А., Медянцева Э.П., Матнина С.В. // Журнал аналитической химии. – 1997. – Т. 52. – №4. – С. 373-377.
- Шумилова М.А., Трубочев А.В., Курбатов Д.И. // Журнал аналитической химии. – 1997. – Т. 52. – №8. – С. 831-835.
- Прохорова Г.В., Иванов В.М., Бондарь Д.А. // Вестник Московского университета. Сер. 2. Химия, 1998. – Т. 39. – №4. – С. 219-223.

ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ АСПАРАГІНОВОЇ КИСЛОТИ

Черкаський національний університет
імені Богдана Хмельницького
18031, м.Черкаси,бульвар Шевченка,81

Проведено дослідження водних розчинів аспарагінової кислоти потенціодинамічним методом та методом полярографії з заданим синусоїдним струмом. Для дослідження використовували платиновий електрод, потенціал якого змінювали як у бік позитивних, так і негативних значень. Показано, по-перше, що молекули аспарагінової кислоти, розряджаючись у кислому середовищі, окиснюються при потенціалах кисневої області, по-друге, розряд амінокислоти в лужному середовищі веде до зростання перенапруги електродного процесу, а це в свою чергу обумовлено, мабуть, адсорбцією деполаризатора і утворенням проміжних сполук. Встановлено, що адсорбція цієї кислоти на платиновому електроді займає помітне місце в механізмі електродного процесу.

Проведены опыты водных растворов аспарагиновой кислоты потенциодинамическим методом и методом полярографии из заданным синусоидным током. Для опытов использовали платиновый электрод, потенциал которого изменяли как в сторону положительных, так и отрицательных значений. Показано, во-первых, что молекулы аспарагиновой кислоты, разряжаясь в кислой среде, окисляются при потенциалах кислородной области, во-вторых, разряд аминокислоты в щелочной среде ведёт к увеличению перенапряжения электродного процесса, а это в свою очередь обусловлено, повидимому, адсорбцией деполаризатора и образованием промежуточных соединений. Установлено, что адсорбция этой кислоты на платиновом электроде занимает значительное место в механизме электродного процесса.

Experiments of asparagines acid water mixtures were held by potential dynamic method and polarography with definite sinusoid current. Platinum electrode was used for exploring, it's potential could be changed to positive or negative meanings. Showed, first, that molecules of asparagines acid, when discharge in the acid mixtures, do that within the boundaries of the oxygen area, second, discharge of the amino acid in mixtures with pH more than 7 lead to increase of electrode process overstrain, and this in its turn can be explained by depolarizator's adsorption and creation of temporary matters. Proved that absorption of that acid on platinum electrode plays important role in the electrode process mechanism.

Ключові слова: вольтамперометрія, потенціал, аспарагінова кислота, фоновий розчин, перенапруга, поляризація, подвійношарова область.

Метою нашої роботи було вивчення механізму електродних процесів окиснення і відновлення аспарагінової кислоти на платиновому електроді в розчинах з різним значенням рН.

Для досліджень використовували вольтамперометричні методи: вольтамперометрію з лінійною розгорткою потенціалу, так званий потенціодинамічний метод, і полярографію із заданим синусоїдним струмом.

Для отримання вольтамперних кривих використали потенціостат ПИ – 50 – 1.1 з програматором ПР – 8, криві записувались з допомогою двохкоординатного самописця, розгортка потенціалу в бік негативних значень була в межах 0 – -1,8В, а в бік позитивних значень в межах 0–2,4В. Швидкість накладання потенціалу була в межах $2,5 \cdot 10^{-2} - 1 \cdot 10^{-1}$ В/с.

Рівноважний потенціал визначали за допомогою цифрового вольтметра і записували дані лише тоді, коли вже не змінювалось в часі певне його значення. Індикаторним електродом був платиновий електрод з візуальною поверхнею $1,4 \cdot 10^{-5}$ м². В якості допоміжного електроду використовували платиновану платинову пластинку з видимою поверхнею $7 \cdot 10^{-4}$ м². Електродом порівняння служив аргентхлоридний електрод, який заповнювався насиченим розчином КСl. Розчини аспарагінової кислоти марки “х.ч.”, готували на двічі перегнаній дистильованій воді. Фоновим електролітом слугував розчин солі Na₂SO₄ марки “х.ч.”, рН досліджуваних розчинів змінювали додаванням розчинів H₂SO₄ або NaOH марки “х.ч.”

При вивченні електрохімічних процесів з участю органічних сполук, в першу чергу, необхідно встановити послідовність протікання реакцій перенесення електронів і можливих хімічних реакцій на електроді в даному середовищі.

Електрохімічний процес з участю органічних речовин, особливо на платиновому електроді, тісно пов'язаний з процесом адсорбції деполаризатора. Тому для досліджень електрохімічної поведінки доцільно застосовувати методи, які дозволяли б досліджувати фарадеївські і нефарадеївські процеси. До таких відносять полярографію з заданим змінним струмом.

Принципова електрична схема змонтованої нами установки для отримання кривих з допомогою метода полярографії з заданим змінним струмом описана в роботі [1]. Схема відрізняється від раніше запропонованої [2] тим, що в електрохімічне коло включений елемент для введення сталої складової напруги, а також комп'ютер замість осцилографа.

В осцилополярографії з заданим змінним струмом для отримання відтворюваних полярограм можна [3] стандартизувати електрод за фоновим електролітом. Нами розроблена методика стандартизації з використанням певних стандартних розчинів, зокрема, для платинового мікроелектроду таким розчином може слугувати $1 \cdot 10^{-3}$ М розчин солі Cu(II) на фоні 1М розчину гідрогенхлоридної кислоти.

Електроокиснення амінокислот є складним процесом. В залежності від природи електроду і рН розчину можуть отримуватись різні продукти

(нітрили, альдегіди і ін.) [2]. При електролізі лужного водного розчину на платиновому аноді буде виділятися кисень. В реакції електролітичного утворення кисню бере участь чотири електрони: $4\text{OH}^{1-} - 4e \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Процес утворення кисню може відбуватись за декількома електрохімічними стадіями [4], і при цьому можуть утворюватись O_2 , $\text{O}^\bullet$, $\text{OH}^\bullet$, O^{2-} – активні частинки. В залежності від механізму виділення кисню та значення pH розчину може проходити по-різному і окиснення амінокислот [5].

Інтерпретація механізму процесів окиснення органічних речовин ускладнюється тим, що супутнім на платиновому електроді є утворення на його поверхні оксидів металу. Схиляються до думки [6], що для платинового електрода при окисненні його хімічно адсорбованим киснем, чи киснем, що виділяється при електроокисненні води, утворюється в основному моношар PtO . Тож, якщо процес окиснення сполуки відбувається при потенціалах вищих за потенціали виділення кисню (0,7 - 0,8В), то цей процес протікає на оксиді платини [4].

Аналіз потенціодинамічних кривих (рис.1) показує, що наявність у розчині аспарагінової кислоти веде до того, що вигляд вольтамперометричних кривих значно відрізняються за формою від кривих отриманих у фоновому розчині. Початок кривих отриманих у фоновому розчині і отриманих в присутності аспарагінової кислоти за формою подібні, але присутність органічної речовини робить вигляд кривих з менш вираженою хвилюю і зміщує їх в позитивну область потенціалів. Це означає, що відбувається зростання перенапруги електродного процесу. Причиною цього може бути як адсорбція деполаризатора, так і проміжних сполук, що веде до утворення плівки, а подальше зміщення потенціалу в сторону позитивних значень досягає такої величини, при якому адсорбовані молекули починають окиснюватись. Такі міркування погоджуються з перегинами на кривих (рис.1, криві 2,3), які вказують на певні зміни в подвійному електричному шарі.

Подальше зміщення потенціалу електрода в бік позитивних значень викликає різке зростання сили струму, що, мабуть, пов'язано як з розрядом молекул амінокислоти, так і процесом виділення кисню.

Інтенсивність електрохімічного процесу в присутності аспарагінової кислоти в значній мірі залежить від швидкості накладання потенціалу на робочий електрод (рис. 1).

Циклічні вольтамперограми, отримані для розчинів аспарагінової кислоти, показують, що електроокиснення цієї кислоти є необоротним процесом, так як на катодній ділянці кривої відсутні максимуми струму. Моноамінодикарбонові кислоти характеризуються трьома величинами pK_a . Наприклад, при титруванні аспарагінової кислоти визначають pK_a для кожної з двох карбоксильних груп: α -карбоксильна група (pK_{a1}) є дещо більш кислою, ніж β -карбоксильна група (pK_{a2}); їх величини pK_a рівні 1,9 і 3,7 відповідно.

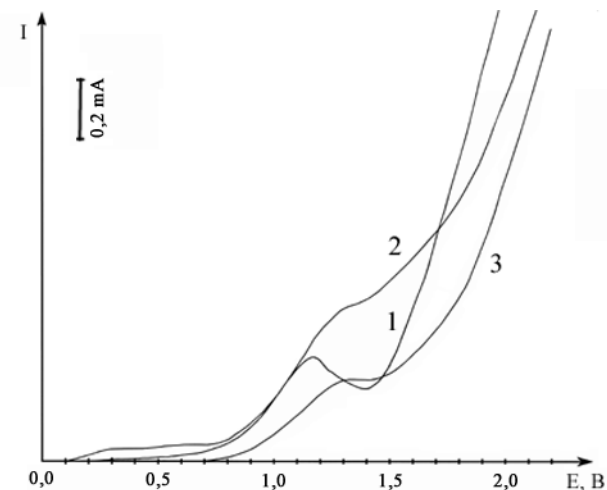
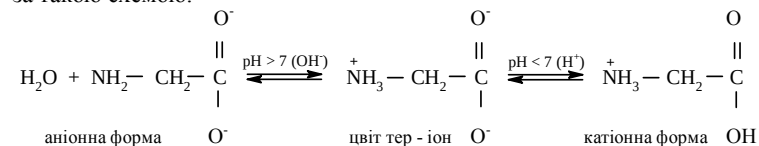


Рис. 1. Анодні вольтамперограми, отримані на Pt-електроді (pH=12, T=295 K):

1. 0,4 М розчин Na_2SO_4 ($V=2 \cdot 10^{-1}$ В/с).
2. 0,02 М розчин аспарагінової кислоти на фоні 0,4 М Na_2SO_4 ($V=2 \cdot 10^{-1}$ В/с).
3. 0,02 М розчин аспарагінової кислоти на фоні 0,4 М Na_2SO_4 ($V=5 \cdot 10^{-2}$ В/с).

Оскільки pK_a цих груп відрізняються мало, точки перегину на кривій титрування є недостатньо чіткими. Величина pK_{a3} для аміногрупи аспарагінової кислоти рівна 9,6. Ізoeлектрична точка=2,77 [7]

У водних розчинах молекули амінокислот в залежності від pH середовища існують в декількох формах і рівновагу між ними можна подати за такою схемою:



Якщо при тих чи інших різних значеннях pH концентрації катіонної та аніонної форм однакові, то при вимірюванні електропровідності розчину амінокислот їх переміщення до анода і катода не відбувається, а концентрація цвіттер-іонів максимальна [8].

Нами отримані також вольтамперометричні криві (рис. 2) в кислих розчинах аспарагінової кислоти при анодній поляризації платинового електрода. Фоновим електролітом теж слугував 0,4М розчин Na_2SO_4 . Аналіз кривих вказує на те, що при підкисленні розчину Na_2SO_4 до pH=2 на кривій фону при потенціалі 1,3В спостерігається певне підвищення сили струму, що свідчить про розряд молекул H_2O і виділення кисню. Далі, при більш

високих потенціалах йде інтенсивне виділення кисню. В присутності молекул аспарагінової кислоти її розряд відбувається при потенціалах кисневої області, відразу після «подвійношарової», що можна спостерігати, аналізуючи криві 2,3.

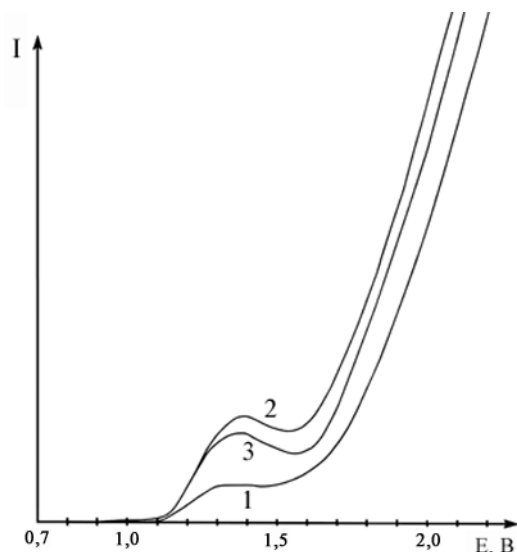


Рис. 2. Анодні вольтамперограми, отримані на Pt-електроді (pH=2, T=295 K):

1. 0,4 М розчин Na_2SO_4 .
2. 0,02 М розчин аспарагінової кислоти на фоні 0,4 М Na_2SO_4 ($V=1 \cdot 10^{-1}$ В/с).
3. 0,02 М розчин аспарагінової кислоти на фоні 0,4 М Na_2SO_4 ($V=5 \cdot 10^{-2}$ В/с).

Із цих кривих видно, що молекули органічної речовини розряджаються при потенціалі 1,35-1,4В поряд з виділенням кисню. Це веде до значно більшої сили струму, а потенціали перегину хвилі зміщуються в сторону позитивних значень, що вказує на зростання перенапруги розряду фону.

Помітну відмінність між анодними вольтамперограмами фону та аспарагінової кислоти можна пов'язати лише з адсорбційними процесами, що добре підтверджуються осцилополярографічними дослідженнями таких розчинів.

Встановлено, що на платиновому мікроелектроді характер змін параметрів осцилополярограм залежить від природи фону, інтервалу і напрямку поляризації електрода, pH та концентрації розчину. Про те, що має місце активна адсорбція молекул аспарагінової кислоти на електроді свідчать полярограми, отримані нами методом полярографії з заданим синусоїдним струмом (рис.3). Овальні полярограми, що отримані в розчинах органічної речовини менші за розмірами кривих, що отримані у фоновому розчині. Таке

гальмування у зміні dE/dt , E безумовно обумовлене адсорбцією цієї органічної речовини. Цікавим є те, що зростання гальмуючого ефекту відбувається лише до певного збільшення концентрації, при якій досягається стан повного насичення іонами аспарагінової кислоти на поверхні електрода.

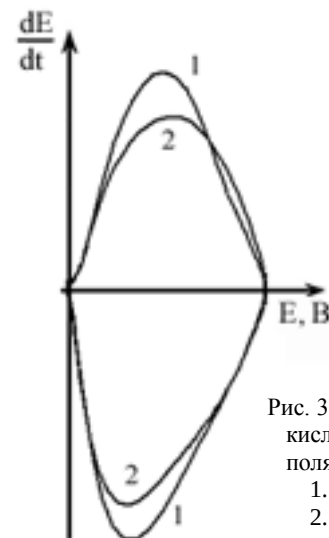


Рис. 3. Полярограми розчинів аспарагінової кислоти на фоні 1 М розчину KCl (анодна поляризація, $E_n=0,6$ В, РП=1,0 В, pH=13,8):
1. 1 М розчин KCl.
2. $4 \cdot 10^{-2}$ М розчин аспарагінової кислоти.

ЛІТЕРАТУРА

1. Білий О.В., Галаган Р.Л., Біла Л.М., Гуржій Т.В. Про застосування осцилографічної полярографії на твердих електродах // Фармац. журнал. – 1981.- №6. – С. 45.
2. Делимарский Ю. К., Скобец Е.М. Полярография на твердых электродах. – К.: Техника, 1970. – С.134.
3. Гороховская В. И., Гороховский В. М. Практикум по осциллографической полярографии. – М.: Высшая школа, 1973. – С. 94 – 101.
4. Делахей П. Двойной слой и кинетика электродных процессов.- М.: Мир. 1967.- С. 278 – 285.
5. Органическая электрохимия: В двух книгах: Кн. 1 / Под ред. М. Бейзера и Х. Лунда. – Пер. с англ. / Под ред. В.А. Петросяна и Л.Г. Феоктистова. – М.; Химия, 1988.- С. 456.
6. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия. М.: Высшая школа, 1965. – С.386.
7. Доис Э. Количественные проблемы биохимии.- М.: Мир. 1983.- С.60-63.
8. Ластухин Ю.А., Воронов С.А. Органічна хімія. – Львів: Центр Європи, 2001.- С.484

Т.С. Нінова

ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ ПЛЮМБУМ(II) ЙОНІВ У ҐРУНТАХ МЕТОДОМ ПРЯМОЇ ПОТЕНЦІОМЕТРІЇ

Черкаський національний університет
імені Богдана Хмельницького,
Україна, 18031 Черкаси, бульвар Шевченка, 81.

Запропоновано методику визначення валового вмісту Pb (II)-йонів у ґрунтах з використанням твердофазного халькогенідного свинець селективного електроду

Предложено методику определения валового содержания Pb (II)-ионов в почвах с использованием твердофазного халькогенидного свинець селективного электрода.

A methodic of definition of lead(II) ions in acid group soil with the use of lead(II) chalcogenid glass selective electrode is suggested.

Ключові слова: метод прямої потенціометрії, халькогенідний свинець селективний електрод, ґрунт.

Плюмбум – елемент, який у зв'язку з високою токсичністю, є пріоритетним інгредієнтом техногенного забруднення. Техногенний потік його надходження у навколишнє середовище переважає над природним [1].

Сполуки Плюмбуму потрапляють у навколишнє середовище разом з аерозольними частинками викидів промислових підприємств, з використаними промисловими водами, при спалюванні нафтопродуктів. Надходження сполук Плюмбуму, тільки від спалювання нафти та бензину, становить близько п'ятдесяти відсотків від всього антропогенного внеску цього металу у довкілля [2, 695]. Разом з цим відомо, що плюмбум(II) - йони характеризуються малою рухливістю у донних відкладах та ґрунтах. За літературними даними майже 79 % Плюмбуму пов'язані з мінеральною складовою ґрунту [3, 391]. Тому є необхідність систематичного моніторингу ґрунтів сільськогосподарського призначення на міст Pb(II)-йонів.

Потенціометричні хімічні сенсори володіють рядом переваг, які зумовлені нескладним обладнанням, можливістю проведення аналізу в широких межах концентрацій досліджуваних речовин та виконання дослідження в польових умовах.

Використанню хімічних сенсорів для аналізу середовищ на вміст важких металів (в тому числі і Плюмбуму) впродовж останніх 20 – 30 років надається постійна увага [4]. В той же час відомо, що використання кристалічних сенсорів для розв'язування задач екологічного моніторингу викликає певні труднощі у зв'язку з недостатньою хімічною стійкістю

матеріалів, які використовуються для їх виготовлення. Це, в свою чергу, пов'язано зі складністю компонентного складу ґрунту і впливом багаточисельних сторонніх йонів на роботу конкретного електроду [5]. Використання йонселективних електродів (ЙСЕ) виготовлених на основі халькогенідного скла, які мають більш високу хімічну стабільність, дає можливість застосовувати ці хімічні сенсори для екологічного моніторингу. На сьогодні такі електроди використовують для визначення Pb(II)-йонів у природних водах та донних відкладах, у сплавах, нафті, яйцях. Даних про визначення Плюмбуму у ґрунтах методом прямої потенціометрії з використанням халькогенідних електродів у літературі не знайдено [4; 5].

Існує розрив між створенням таких сенсорів і їх застосуванням для розв'язування практичних еколого-аналітичних задач з моніторингу навколишнього середовища. Нами досліджена можливість визначення Pb(II)- йонів з використанням халькогенідного ЙСЕ у кислих ґрунтових витяжках.

У роботі використовували твердофазний халькогенідний свинець селективний електрод Pb – 01 (далі Pb(II)-ЙСЕ) виготовлений російською фірмою «Аналітичні системи» м. Санкт-Петербург та прилад «Аналізатор іонів - 123» [5]. Електродом порівняння слугував аргентхлоридний електрод ЕВЛ – 1М3.1. Для вимірювання використовували електрохімічну ячейку з перенесенням

Ag, AgCl | KCl_{нас.} || 0,1 М KNO₃ || Дослід. р-н. | Pb – селект. електр.

В якості вихідного розчину для побудови градууювального графіка використовували: 0,1 М розчин плюмбум(II) нітрату, фоновий електроліт - 0,1 М розчин калій нітрату. Серію стандартних розчинів готували послідовним десятикратним розведенням вихідного розчину плюмбум(II) нітрату у дистильованій воді.

Відомо [6; 7], що на роботу Pb(II)-ЙСЕ найбільше впливають Fe³⁺-йони. За результатами проведених нами досліджень [7] з'ясовано, що у ґрунтах вміст Fe³⁺- йонів майже у 40 разів, перевищує вміст Pb²⁺- йонів. Дослідження нами впливу Fe³⁺- йонів на роботу Pb(II)-ЙСЕ показало, що при співвідношенні Pb(II) : Fe(III) = 1 : 1 йонометричне визначення Pb²⁺- йонів у розчині не можливе, так як спостерігається значний вплив Fe³⁺- йонів на роботу електроду і для відновлення функції електроду необхідно провести їх маскування. При 10 кратному надлишку Pb²⁺- йонів функції Pb(II)-ЙСЕ відновлюються, але викривлюється форма електродної функції, значно зростає її крутизна, відповідно збільшується вимірюваний потенціал.

За літературними даними [9] відомо, що в якості маскувальної речовини для Fe³⁺- йонів використовують натрій флюорид, який з цими йонами утворює безбарвну комплексну сполуку [FeF₆]³⁻. Тому, при розробці методики з визначення Pb(II)- йонів у кислих ґрунтових витяжках, використовувалися в якості фонового електроліту суміші таких розчинів: I) 0,1 М розчин калій нітрату і 0,6 М розчин натрій флюориду; II) 0,1 М розчин калій нітрату і 0,9 М розчин натрій флюориду. Проведеними нами дослідженнями встановлено, що при використанні в якості фонового електроліту, як суміші I (0,1 М калій нітрат і 0,6 М розчин натрій флюориду), так і суміші II (0,1 М розчин калій нітрату і 0,9 М розчин натрій

флюориду) Fe^{3+} - йони маскуються і відновлюються функції Pb(II) -ЙСЕ. При використанні дев'ятикратного надлишку натрій флюориду (суміші II) зменшується крутизна електродної функції, що дає можливість провести більш точні вимірювання. Тому при подальшій роботі в якості фоновому електроліту використовували 0,1 М розчин калій нітрату і 0,9 М розчин натрій флюориду.

Розробка методики визначення Pb^{2+} - йонів з використанням ЙСЕ проводилася на кислих витяжках ґрунтів при використанні розчину нітратної кислоти в якості екстрагуючої речовини. Для аналізу використовувалися аналітичні проби ґрунтів доведені до повітряно-сухого стану та проби прожарені у муфельній печі за температури 600 – 700⁰С.

Для визначення впливу концентрації екстрагуючого розчину і фоновому електроліту на роботу Pb(II) -ЙСЕ визначали вміст Pb^{2+} - йонів у холостому розчині при $\text{pH} \approx 4$. Встановлено, що фоновий електроліт і розчин нітратної кислоти не впливають на визначення вмісту Pb^{2+} - йонів у розчині.

Проведено апробацію чотирьох способів підготовки ґрунтів до аналізу на вміст Pb^{2+} - йонів йонометричним методом: 1) повітряно-сухий ґрунт на 0,1 М розчині нітратної кислоти; 2) повітряно-сухий ґрунт на 0,5 М розчині нітратної кислоти; 3) прожарений ґрунт на 0,1 М розчині нітратної кислоти; 4) прожарений ґрунт на 0,5 М розчині нітратної кислоти.

Статистична обробка результатів досліджень визначення вмісту Pb^{2+} - йонів методом прямої потенціометрії у кислих ґрунтових витяжках з повітряно-сухих та прожарених ґрунтів (табл.1.) показує, що найбільш близькими результатами до істинного значення вмісту Pb^{2+} - йонів у ґрунтах (10,7 мг/кг ґрунту) є дані одержані на 0,1 М нітратних витяжках з повітряно-сухих проб ґрунтів. За істинне значення прийняті результати аналізу ґрунту одержані на полум'яному атомно-абсорбційному спектрофотометрі С – 115 М1 Черкаським обласним державним проектно-технологічним центром охорони родючості ґрунтів і якості продукції.

Таблиця 1

Результати статистичної обробки даних аналізу ґрунтів на вміст Pb^{2+} - йонів (мг/кг ґрунту)

№	Проби ґрунтів	$\bar{x}$	S	$\Delta \bar{x}$	$\bar{x} \pm \Delta \bar{x}$	Відносна похибка (%)
1	Повітряно-сухий ґрунт					
2	0,1 М HNO_3	11,49	1,86	1,95	$11,49 \pm 1,95$	$\pm 18,22$
3	0,5 М HNO_3	7,92	1,97	2,08	$7,92 \pm 2,08$	$\pm 19,41$
4	Прожарений ґрунт					
5	0,1 М HNO_3	9,35	1,15	1,21	$9,35 \pm 1,21$	$\pm 11,29$
6	0,5 М HNO_3	23,49	1,99	2,09	$23,49 \pm 2,09$	$\pm 19,56$

Похибки у визначенні вмісту Pb^{2+} - йонів з використанням Pb(II) – ЙСЕ можна пояснити тим що:

а) у ґрунтових витяжках приготуєних на 0,5 М розчині нітратної кислоти в присутності F^- йонів спостерігається значна похибка аналізу за рахунок розчинення силікатів ґрунту, які при $\text{pH} < 4$ утворюють осаді силікатної кислоти. Останні здатні сорбувати на своїй поверхні значні кількості метал-йонів, що і є, на нашу думку, причиною заниження результатів аналізу;

б) на роботу Pb(II) -ЙСЕ значний вплив має кислотність ґрунтових витяжок: підвищення кислотності спричиняє збільшення електродного потенціалу і приводить до завищених результатів аналізу;

в) відомо [7], що при збільшенні концентрації нітратної кислоти з ґрунту у розчин переходить більша кількість рухливих метал - йонів (Hg(II) , Cu(II) , Fe(III) , Ag(I)), які впливають на роботу Pb(II) -ЙСЕ [6]. Але вони не видалялися та не маскувалися у процесі підготовки кислотних витяжок з ґрунту до аналізу.

За результатами дослідження встановлено, що:

Fe^{3+} - йони заважають визначенню Pb^{2+} - йонів при використанні Pb(II) - ЙСЕ, якщо їх співвідношення становить 1 : 1 (Fe(III) : Pb(II) = 1 : 1); при зниженні концентрації Fe^{3+} - йонів у 10 разів визначення Pb^{2+} - йонів з використанням Pb(II) -ЙСЕ стає можливим:

можливе використання натрій флюориду в якості маскуючого реагенту для Fe^{3+} - йонів при використанні Pb(II) – ЙСЕ.

Встановлено, що вміст Pb^{2+} - йонів у ґрунті агробіостанції Черкаського національного університету становить 9,54 – 13,44 мг/кг ґрунту, відносна похибка аналізу - 18,22 %.

Результати аналізу визначення Pb^{2+} -йонів методом прямої потенціометрії халькогенідним Pb(II) - ЙСЕ у ґрунтових витяжках на 0,1 М розчині нітратної кислоти з повітряно-сухого ґрунту (без прожарювання) з використанням у якості маскуючого реагенту 0,9 М розчину натрій флюориду не містять систематичної похибки, так як дійсний вміст Pb^{2+} - йонів у ґрунті не виходить за межі інтервальних значень для середнього результату, стандартне відхилення результатів аналізу становить 1,86, що підтверджує можливість використання таких електродів для дослідження кислотних витяжок ґрунтів на вміст Pb^{2+} - йонів у ґрунтах.

ЛІТЕРАТУРА

1. Богдановский Г.А. Химическая экология: Учебное пособие. – М.: МГУ. –1994. – С.216-217.
2. Затонская В.М., Лобанів Ф.И., Макаров Н.В. Некоторые аспекты проблемы загрязнения окружающей и внутренней среды свинцом // Успехи химии. – 1981.– Т. 1. Вып. 4.– С. 693 – 715.
3. Роева Н.Н., Ровинский Ф.Ф., Кононов Э.Я. Специфические особенности поведения тяжелых металлов в различных природных средах // Журн. аналит. химии. – 1996. – Т. 51. – №4. – С. 384 – 393.
4. Власов Ю.Г., Колодников В.В., Ермоленко Ю.Е., Михайлова С.С. Химические сенсоры и развитие потенциометрических методов анализа жидких сред // Журн. аналит. химии. – 1996. – Т. 51. - №8. – С. 805 – 816.

5. Селезнев Б.Л., Легин А.В., Власов Ю.Г. Халькогенидные сенсоры в пресной воде: особенности поведения халькогенидных стеклянных электродов для определения меди, свинца, кадмия // Журн. аналит. химии. – 1996. – Т. 51. – №8. – С. 882 – 887.
6. Аналізатор іонів АІ – 123. Керівництво з експлуатації ДЕСК 21455064.002 КЕ. (З паспортом). – К.: ПБФ “ДЕСК”, 2000. – 39 с.
7. Власов Ю.Г., Бычков Е.А., Легин А.В. Свинцселективные халькогенидные стеклянные электроды // Журн. аналит. химии. – 1985. – Т. 40. – №10. – С. 1839 – 1847.
8. Нінова Т.С., Циба О.О. Дослідження складу ґрунтів агробіостанції ЧДУ на вміст рухомих ферум (ІІІ)-іонів // Вісник Черкаського університету. – Черкаси. – 2002. – Випуск 30. – С.124-127.
9. Алексеев В.Н. Количественный анализ. – М.: Химия, 1972. – С. 95.

УДК 547.525.5+541.138.3

В.О. Мінаєва, В. Є. Федоров, І.І. Осипенкова

ДОСЛІДЖЕННЯ БУДОВИ ДІЕТИЛДИТІОКАРБАМАТНИХ КОМПЛЕКСІВ Ni(II), Cu(II) ТА Cd(II) МЕТОДОМ РМЗ

Черкаський національний університет ім. Б. Хмельницького
18000 м. Черкаси, бульвар Шевченка, 81
Черкаський державний технологічний університет
18000 м. Черкаси, бульвар Шевченка, 460

Методом самоузгодженого поля в наближенні РМЗ проведені дослідження електронної будови та геометрії діетилдитіокарбаматних комплексів $[Ni(DEDTK)_2]$, $[Cu(DEDTK)_2]$ і $[Cd(DEDTK)_2]$. Показано, що зміни у геометрії та електронній будові при утворенні комплексів відбуваються в основному в дитіокарбаматній групі ліганду. Природа комплексоутворювача дуже впливає на геометрію комплексу й перерозподіл електронної густини при комплексоутворенні.

В рамках метода самосогласованного поля в приближении РМЗ проведены исследования электронного строения и геометрии диэтилдитиокарбаматных комплексов $[Ni(DEDTK)_2]$, $[Cu(DEDTK)_2]$ и $[Cd(DEDTK)_2]$. Показано, что изменения в геометрии и электронном строении при образовании комплексов происходят в основном в дитиокарбаматной группе лиганда. Природа комплексообразователя оказывает большое влияние на геометрию комплекса и перераспределение электронной плотности при комплексообразовании.

The research works of the electronic structure and geometry of diethyldithiocarbamate complexes $[Ni(DEDTK)_2]$, $[Cu(DEDTK)_2]$ and $[Cd(DEDTK)_2]$ were carried in the limits of method of self-consistent field with РМЗ approximation. It was demonstrated that the changes in geometry and in the electronic structure in the formation complexes take place mainly in ditiocarbamat group of lihand. The nature of the complex former has a great influence for the geometry of the complex and for the redistribution of electronic density in complex formation.

Ключові слова: метод молекулярних орбіталей, порядок зв'язку, електронна густина, діетилдитіокарбамат-йон, комплексоутворювач, внутрішньокмплесна сполука.

Діетилдитіокарбамати лужних металів – широко розповсюджені органічні реагенти, які містять атоми Сульфору. Вони використовуються в аналітичній хімії для групового концентрування р- і d-елементів, вибіркового визначення окремих іонів екстракційно-фотометричними, електрохімічними та іншими методами, а також в інших областях [1,2].

Склад, будова та хіміко-аналітичні властивості сполук метал-йонів з дитіокарбаматами узагальнені в монографії В. М. Бирько [1]. Великі

можливості для вивчення будови та хіміко-аналітичних властивостей органічних реагентів та утворених ними внутрішньокмплесних сполук, мають квантовохімічні методи дослідження. Дослідженню електронної структури діетилдитіокарбаматного комплексу Ni(II) напівемпіричним методом МО ЛКАО у наближенні Малікена-Вольфсберга-Гельмгольца присвячена робота [3], при цьому атоми Гідрогену в явному вигляді не враховувались. З розвитком методів квантовохімічних досліджень і вдосконаленням обчислювальної техніки відкриваються можливості врахування всіх атомів при розрахунку і повній оптимізації геометрії молекул. У даній статті наведені результати дослідження геометрії і електронної будови діетилдитіокарбамат-йону (DEDTK^{1-}) та його комплексів з Ni(II), Cu(II), Cd(II) напівемпіричним методом молекулярних орбіталей (МО) [4] в наближенні PM3 [5], який дозволяє провести повну оптимізацію геометрії досліджуваних молекул. Вибір комплексів для дослідження обумовлений різницею електронної будови йонів-комплексоутворювачів. Йон Ni^{2+} має дві частково незаповнені 3d-атомні орбіталі (АО), Cu^{2+} -йон – одну частково незаповнену 3d-АО, а Cd^{2+} -йон – повністю заповнені 4d-АО.

Враховуючи, що дитіокарбамати є головним чином бідентатні ліганди й утворюють внутрішньокмплесні сполуки з чотирьохланцюговими хелатними циклами [1], системи, які розраховуються, мають такий вигляд:

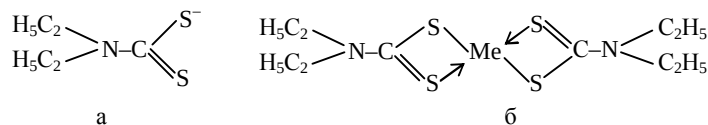


Рис. 1. Структурні формули діетилдитіокарбамат-йону (а) і внутрішньокмплесних сполук з Ni(II)-, Cu(II)-, Cd(II)-йонами (б)

Досліджувані системи, за виключенням комплексу $[\text{Cu}(\text{DEDTK})_2]$, мають парне число валентних електронів (комплекс $[\text{Ni}(\text{DEDTK})_2]$ діаманітний [3]), отже основний їх стан є синглетним. Комплекс $[\text{Cu}(\text{DEDTK})_2]$ має 105 валентних електронів, які за принципом Паулі розміщуються на 52 МО по два електрона на кожній молекулярній орбіталі, а 53-МО буде зайнята одним електроном. Сумарний спин молекули $[\text{Cu}(\text{DEDTK})_2]$ буде дорівнювати одиниці, а мультиплетність – двом, тобто основний стан молекули $[\text{Cu}(\text{DEDTK})_2]$ буде дублетним. Розрахунки виконані з використанням комплексу комп'ютерних програм HyperChem 6.0.

Оптимізована структура DEDTK^{1-} -йону та нумерація атомів представлені на рис. 2, оптимізовані структури комплексів $[\text{Ni}(\text{DEDTK})_2]$, $[\text{Cu}(\text{DEDTK})_2]$, $[\text{Cd}(\text{DEDTK})_2]$ – на рис. 3.

Розраховані значення валентних та двоградних кутів, довжин та порядків зв'язків, зарядів на атомах наводяться й аналізуються тільки для однієї половини молекули комплексу, оскільки вони однакові для обох лігандів.

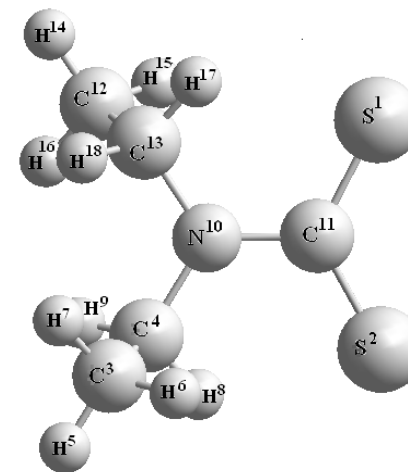


Рис. 2. Оптимізована структура діетилдитіокарбамат-йону та нумерація атомів

Таблиця 1
Значення двоградних кутів у діетилдитіокарбамат-йоні та в комплексах $[\text{Ni}(\text{DEDTK})_2]$, $[\text{Cu}(\text{DEDTK})_2]$ і $[\text{Cd}(\text{DEDTK})_2]$, які розраховані методом PM3

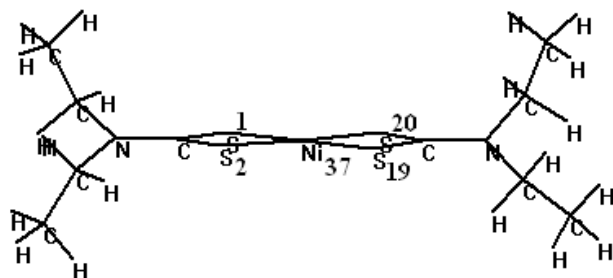
Назва кута	Значення кута, град			
	DEDTK^{1-}	$[\text{Ni}(\text{DEDTK})_2]$	$[\text{Cu}(\text{DEDTK})_2]$	$[\text{Cd}(\text{DEDTK})_2]$
$\angle \text{S}^1\text{S}^2\text{C}^{11}\text{N}^{10}$	179,95	179,45	178,00	179,98
$\angle \text{S}^1\text{C}^{11}\text{N}^{10}\text{C}^{13}$	0,95	-2,13	15,73	0,64
$\angle \text{S}^2\text{C}^{11}\text{N}^{10}\text{C}^4$	1,41	0,59	-7,26	0,74
$\angle \text{S}^2\text{C}^{11}\text{S}^1\text{Me}^{37}$	–	-0,11	-0,24	-0,11
$\angle \text{S}^1\text{S}^2\text{Me}^{37}\text{S}^{19}$	–	-179,60	-170,22	127,75

Значення двоградних кутів*, які оптимізовані в розрахунку, та рис. 2, 3 показують, що у йоні DEDTK^{1-} та в комплексі $[\text{Cd}(\text{DEDTK})_2]$ карбодитіова група, атом Нітрогену N^{10} , а також атоми Карбону C^4 та C^{13} фрагмента CNC знаходяться майже в одній площині. При утворенні комплексу $[\text{Ni}(\text{DEDTK})_2]$ і, особливо, $[\text{Cu}(\text{DEDTK})_2]$ атоми C^4 та C^{13} фрагмента CNC вже відхиляються від площини, в якій знаходяться атоми S^1 , S^2 , C^{11} , N^{10} . Чотирьохланцюгові цикли SCSMe плоскі; у комплексі $[\text{Cu}(\text{DEDTK})_2]$ вони повернуті один відносно другого приблизно на 10° , а у комплексі $[\text{Cd}(\text{DEDTK})_2]$ – повернуті у протилежну сторону приблизно на 52° (табл. 1, рис.3). Розраховані нами значення кутів між зв'язками в аніоні DEDTK^{1-}

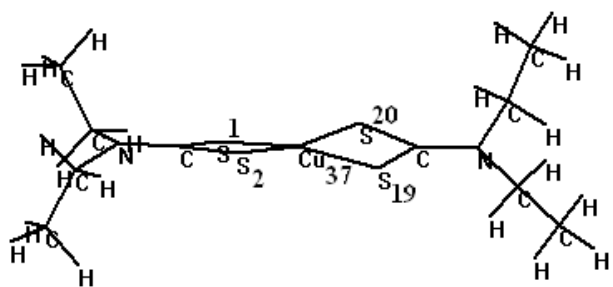
* У даній таблиці наведені лише деякі значення двоградних кутів.

свідчать про те, що атоми Карбону C^3 , C^4 , C^{12} , C^{13} знаходяться в sp^3 -гібридизації (значення кутів між зв'язками близькі до тетраедричного), а атоми N^{10} та C^{11} мають sp^2 -гібридизацію (табл. 2).

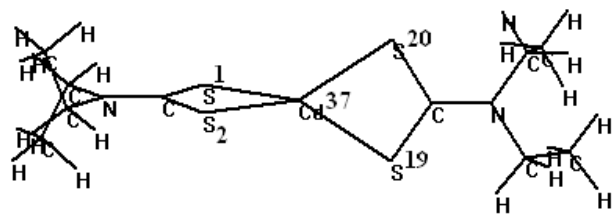
Як видно з даних табл. 2, кут між зв'язками карбодитіової групи при утворенні комплексів зменшується, а кути між зв'язками S–C–N збільшуються. Зміни інших кутів в межах 1° .



а)



б)



в)

Рис. 3. Оптимізовані структури комплексів $[Ni(DEDTK)_2]$ (а), $[Cu(DEDTK)_2]$ (б) і $[Cd(DEDTK)_2]$ (в)

Таблиця 2

Значення кутів між зв'язками в діетилдитіокарбамат-йоні та комплексах $[Ni(DEDTK)_2]$, $[Cu(DEDTK)_2]$ і $[Cd(DEDTK)_2]$, які розраховані методом РМЗ

Назва кута	Значення кута, град			
	DEDTK ¹⁻	$[Ni(DEDTK)_2]$	$[Cu(DEDTK)_2]$	$[Cd(DEDTK)_2]$
$\angle S^1 C^{11} S^2$	123,96	112,18	107,73	113,76
$\angle S^1 C^{11} N^{10}$	118,02	123,84	126,45	123,13
$\angle S^2 C^{11} N^{10}$	118,02	123,97	125,72	123,11
$\angle C^{11} N^{10} C^4$	122,20	122,08	120,74	121,96
$\angle C^{11} N^{10} C^{13}$	122,21	122,03	120,73	121,98
$\angle C^{11} S^1 Me^{37}$	–	85,96	84,55	89,30
$\angle C^{11} S^2 Me^{37}$	–	86,21	84,56	89,28
$\angle S^1 Me^{37} S^2$	–	79,07	83,13	67,60
$\angle C^4 C^3 H^5$	110,27	110,29	110,10	109,78
$\angle C^{13} C^{12} H^{14}$	110,28	109,86	110,58	109,78
$\angle N^{10} C^4 C^3$	113,15	111,90	113,77	112,63

Довжини зв'язків C–S при утворенні комплексу зростають, а довжина зв'язку C–N в дитіокарбамідній* групі (дитіокарбаматній) зменшується (табл. 3). Довжини зв'язків $N^{10}-C^4$ та $N^{10}-C^{13}$ фрагмента CNC також дещо зростають, інші довжини зв'язків залишаються без істотних змін.

Таблиця 3

Довжини зв'язків в діетилдитіокарбамат-йоні та у комплексах $[Ni(DEDTK)_2]$, $[Cu(DEDTK)_2]$, $[Cd(DEDTK)_2]$

Зв'язок	Довжина зв'язку, Å			
	DEDTK ¹⁻	$[Ni(DEDTK)_2]$	$[Cu(DEDTK)_2]$	$[Cd(DEDTK)_2]$
S^1-C^{11}	1,693	1,744	1,751	1,729
S^2-C^{11}	1,693	1,745	1,751	1,729
$C^{11}-N^{10}$	1,416	1,360	1,376	1,360
$N^{10}-C^4$	1,483	1,490	1,487	1,491
$N^{10}-C^{13}$	1,482	1,489	1,485	1,491
C^4-C^3	1,518	1,517	1,518	1,516
$C^{13}-C^{12}$	1,518	1,516	1,518	1,516
S^1-Me^{37}	–	2,202	2,127	2,603
S^2-Me^{37}	–	2,203	2,127	2,604

* Номенклатура сполук, які утворюються при взаємодії карбондисульфиду з нітрогенісними речовинами, викликає труднощі та протиріччя. У вітчизняній та зарубіжній літературі повні назви реагентів рекомендується утворювати, приймаючи за основу нітрогенісну речовину, або дитіокарбамідова кислота розглядається як основна сполука, у якій атоми Гідрогену при Нітрогені можуть бути заміщені різними залишками. Застосовують і більш короткі назви: для кислот – дитіокарбамові і солей – дитіокарбамати [1],

Для дослідження розподілу електронної густини в діетилдитіокарбамат-йоні та у комплексах розраховані заряди на атомах й порядки зв'язків. Величини зарядів на атомах у напівемпіричних розрахунках дуже залежать від вибору метода розрахунку й можуть відрізнятися у різних методах в 1,5-2 рази, але якісні результати залишаються схожими [6]. Порядки зв'язків дозволяють судити про частку π -зв'язування між атомами у молекулі.

Таблиця 4

Сумарні заряди на атомах в діетилдитіокарбамат-йоні та у комплексах $[\text{Ni}(\text{DEDTK})_2]$, $[\text{Cu}(\text{DEDTK})_2]$ і $[\text{Cd}(\text{DEDTK})_2]$

Символ та номер атома	Заряд, од. зар. електрона			
	DEDTK ¹⁻	[Ni(DEDTK) ₂]	[Cu(DEDTK) ₂]	[Cd(DEDTK) ₂]
S ¹	-0,533	0,082	0,144	-0,468
S ²	-0,533	0,075	0,144	-0,468
C ³	-0,120	-0,131	-0,121	-0,124
C ⁴	-0,115	-0,122	-0,121	-0,134
N ¹⁰	0,044	0,211	0,221	0,256
C ¹¹	-0,040	-0,231	-0,432	-0,165
C ¹²	-0,119	-0,124	-0,136	-0,124
C ¹³	-0,116	-0,129	-0,112	-0,134
H ⁹	0,038	0,070	0,070	0,072
H ⁵	0,023	0,057	0,049	0,056
H ⁶	0,059	0,062	0,058	0,063
H ⁷	0,024	0,048	0,043	0,044
H ⁸	0,122	0,113	0,095	0,121
H ¹⁴	0,023	0,055	0,055	0,056
H ¹⁵	0,058	0,062	0,058	0,063
H ¹⁶	0,025	0,044	0,048	0,044
H ¹⁷	0,122	0,109	0,097	0,122
H ¹⁸	0,038	0,076	0,067	0,072
M ³⁷	—	-0,654	-0,442	1,300

Розрахунки, які проведені нами, показують, що при утворенні аніону DEDTK¹⁻ з діетилдитіокарбамінової кислоти (DEDTKH) або натрій діетилдитіокарбамату (DEDTKNa) сумарні заряди на атомах Сульфуру вирівнюються (-0,533e), у той же час як в DEDTKH заряд на атомі S¹, який зв'язаний з атомом Гідрогену, дорівнює 0,057e, а на атомі S² – -0,291e. Однак розподіл електронної густини на 3p-АО атомів Сульфуру в аніоні різний (на s-, p_x-, p_y-, p_z-АО атома S¹ в DEDTK⁻-йоні знаходиться 1,950; 1,323; 1,587; 1,673e, а на АО атома S² – 1,950; 1,818; 1,802; 0,963e відповідно). На атомі Карбону C¹¹, безпосередньо зв'язаному з атомами Сульфуру та Нітрогену, також спостерігається невеликий негативний заряд (-0,040e). На атомі Нітрогену N¹⁰ знаходиться невеликий позитивний заряд

(0,044e), а на атомах Карбону етильних груп – негативні заряди ($\approx$ -0,120e). Відмітимо, що заряди на атомах Карбону та Гідрогену етильних груп майже не змінюються при комплексоутворенні (табл. 4), тому надалі не аналізуються.

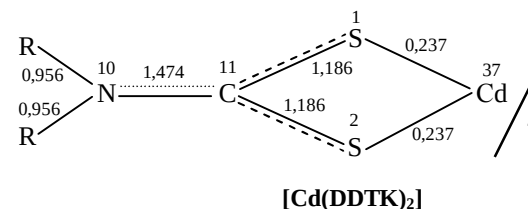
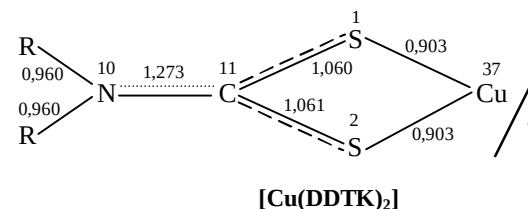
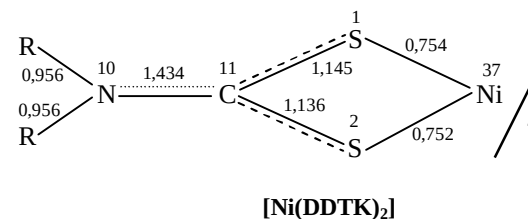
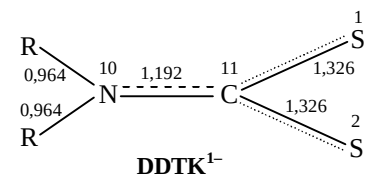
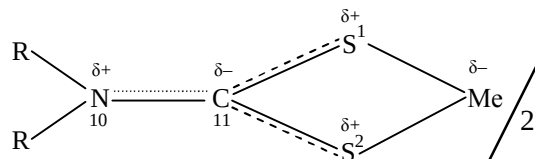


Рис. 4. Порядки зв'язків в діетилдитіокарбамат-йоні (DEDTK¹⁻) та у комплексах $[\text{Ni}(\text{DEDTK})_2]$, $[\text{Cu}(\text{DEDTK})_2]$, $[\text{Cd}(\text{DEDTK})_2]$.

При утворенні комплексів Ni(II) та Cu(II) з двома DEDTK¹⁻-йонами відбувається істотна зміна зарядів на атомах Сульфуру, які беруть участь у комплексоутворенні (табл. 4). Зміщення електронної густини від негативно заряджених лігандів (DEDTK¹⁻) до комплексоутворювача настільки значне,

що на комплексоутворювачі утворюється негативний заряд ($-0,654e$ на атомі Ni та $-0,442e$ на атомі Cu). Також значно змінюються заряди на атомах Карбону карбодитових груп (з $-0,040e$ у DEDTK^{1-} до $-0,231e$ у комплексі $[\text{Ni}(\text{DEDTK})_2]$ і до $-0,432e$ у комплексі $[\text{Cu}(\text{DEDTK})_2]$). Позитивний заряд на атомах Нітрогену збільшується (табл. 4). Порядок зв'язку C–S зменшився з 1,326 (в аніоні) до 1,145 у комплексі з Ni(II) і до 1,060 у комплексі з Cu(II) (рис. 4), тобто зв'язки C–S близькі до класичних σ -зв'язків, хоча невелика частка π -електронної густини між зв'язками C–S присутня. Порядок зв'язку $\text{C}^{11}\text{--N}^{10}$, навпаки, збільшився у комплексах з Ni(II) та Cu(II) в порівнянні з аніоном (рис. 4).

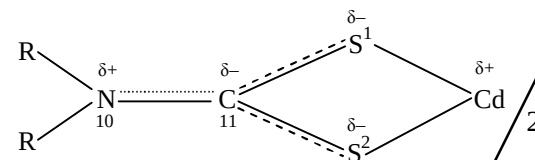
Аналізуючи зміну порядків зв'язків та зарядів на атомах при комплексоутворенні, можна відмітити, що π -зв'язок в ліганді при утворенні комплексів $[\text{Ni}(\text{DEDTK})_2]$ та $[\text{Cu}(\text{DEDTK})_2]$ перерозподіляється і локалізується в основному між атомами C^{11} і N^{10} , що можна відобразити наступною структурою комплексу з поляризованими зв'язками:



Порівняння зарядів на атомах Сульфуру в аніоні та комплексі $[\text{Cd}(\text{DEDTK})_2]$ (табл. 4) показує, що зміна сумарного негативного заряду незначна (зменшився на $0,065e$), однак комплексоутворення привело до збільшення позитивного заряду на атомі Нітрогену (з $0,044e$ до $0,256e$) та збільшенню негативного заряду на атомі Карбону C^{11} (з $-0,040e$ до $-0,165e$). Заряд на атомі Cd в нейтральному комплексі $[\text{Cd}(\text{DEDTK})_2]^0$ скомпенсований лише частково, що узгоджується з невеликою зміною зарядів на кінцевих атомах Сульфуру. У порівнянні з комплексами $[\text{Ni}(\text{DEDTK})_2]$ та $[\text{Cu}(\text{DEDTK})_2]$ зв'язок ліганду із комплексоутворювачем у комплексі $[\text{Cd}(\text{DEDTK})_2]$ слабший (порядок зв'язку Cd–S дорівнює 0,237, у той же час як порядок зв'язку Ni–S дорівнює 0,752, а Cu–S – 0,903; довжина зв'язку Cd–S дорівнює 2,603Å, Ni–S – 2,202Å, Cu–S – 2,127Å (рис. 4, табл. 3)). При утворенні комплексу $[\text{Cd}(\text{DEDTK})_2]$ відбулось лише незначне відтягування електронної густини на комплексоутворювач, оскільки у Cd^{2+} -йону 4d-орбіталі заповнені повністю й при комплексоутворенні електронна густина з ліганду може переходити лише на атомні орбіталі п'ятого енергетичного рівня ($0,65e$ – на 5s-AO, $0,03e$ – на p_x - й по $0,01e$ – на p_y - й p_z -AO, у той час як Ni^{2+} - та Cu^{2+} -йони мають частково незаповнені 3d-AO. При утворенні комплексу $[\text{Ni}(\text{DEDTK})_2]$ відбувається перенесення $1,25e$ на 3d-AO атома Ніколу, $0,55e$ – на 4s-AO, $0,33e$ – на 4p_x-AO, $0,34e$ – на 4p_y-AO й $0,18e$ – на 4p_z-AO. При утворенні комплексу $[\text{Cu}(\text{DEDTK})_2]$ перенесення електронної густини з лігандів на 3d-AO комплексоутворювача складає $0,47e$; на 4s-AO розподіляється $0,62e$ й $1,35e$ – на 4p-AO ($0,57e$ – на p_x -, $0,51e$ – на p_y - й $0,27e$ – на p_z -AO).

Порядки зв'язків C–S у комплексі $[\text{Cd}(\text{DEDTK})_2]$ більші, ніж в комплексах з Ni(II) та Cu(II) (рис. 4), а довжини зв'язків – зменшуються

(табл. 3). Порядки зв'язку $\text{C}^{11}\text{--N}^{10}$ у комплексах $[\text{Cd}(\text{DEDTK})_2]$ та $[\text{Ni}(\text{DEDTK})_2]$ близькі (1,474 та 1,434, відповідно) й однакові значення довжин зв'язку (1,360Å). Виходячи з отриманих даних, розподіл π -зв'язку і зарядів у комплексі $[\text{Cd}(\text{DEDTK})_2]$ можна представити наступною структурою:



Проведені дослідження вказують на те, що при утворенні комплексів Ni(II), Cu(II), Cd(II) з діетилдитіокарбаматом складу $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCSS}]_2\text{Me}$ зміни в геометрії та електронній будові проходять в основному в дітіокарбамідній групі ліганду. Природа комплексоутворювача має дуже великий вплив на геометрію комплексу та перерозподіл електронної густини при комплексоутворенні. Розподіл електронної густини у чотирьохланцюгових хелатних циклах комплексу $[\text{Cu}(\text{DEDTK})_2]$ (близькі значення порядків зв'язків $\text{S}^1\text{--C}^{11}$ (1,060), $\text{S}^2\text{--C}^{11}$ (1,061), $\text{S}^1\text{--Cu}^{37}$ та $\text{S}^2\text{--Cu}^{37}$ (0,903), зарядів на атомах C^{11} ($-0,432e$) і Cu^{37} ($-0,442e$), S^1 ($0,144e$) і S^2 ($0,144e$)), геометрія цих циклів (табл. 2,3), а також розраховані нами теплоти утворення комплексів ($\Delta H_{\text{утв}}[\text{Cu}(\text{DEDTK})_2] = -529,899$ кДж/моль; $\Delta H_{\text{утв}}[\text{Ni}(\text{DEDTK})_2] = -409,970$ кДж/моль; $\Delta H_{\text{утв}}[\text{Cd}(\text{DEDTK})_2] = -10,383$ кДж/моль), дозволяють припустити, що комплекс $[\text{Cu}(\text{DEDTK})_2]$ буде більш стійким, ніж комплекси $[\text{Ni}(\text{DEDTK})_2]$ і $[\text{Cd}(\text{DEDTK})_2]$. Порівнюючи аналогічно розподіл електронної густини і геометрію хелатних циклів у комплексах $[\text{Ni}(\text{DEDTK})_2]$ та $[\text{Cd}(\text{DEDTK})_2]$ (табл. 2–4, рис. 4), можна припустити, що комплекс $[\text{Ni}(\text{DEDTK})_2]$ більш стійкий, ніж $[\text{Cd}(\text{DEDTK})_2]$. Ці припущення підтверджуються експериментальними даними авторів [7, 8], згідно яким стійкість діетилдитіокарбаматів (розчинник хлороформ або чотирьоххлористий вуглець) зменшується в ряду: $\text{Hg}^{2+} > \text{Pd}^{2+} > \text{Ag}^{+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Tl}^{3+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Bi}^{3+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Tl}^{+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Sb}^{3+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Te}(\text{IV}) > \text{Mn}^{2+}$.

Відмітимо, що розчинність діетилдитіокарбаматів у воді згідно [9] зменшується в ряду $\text{Cd} > \text{Ni} > \text{Cu}$, що корелює з полярністю зв'язків Me–S у досліджуваних системах.

На основі отриманих даних можна зробити висновок, що для зображення взаємодії між лігандами і йонами металів у комплексах $[\text{Me}(\text{DEDTK})_2]$ не підходить модель координаційних зв'язків, згідно якої атоми ліганду при утворенні зв'язку надають неподілені пари електронів комплексоутворювачу. Модель 100% йонного зв'язку (на основі простої електростатичної взаємодії без перенесення електронної густини) і 100% ковалентного зв'язку, згідно якій від кожного атома ліганду, який бере участь в утворенні зв'язку з комплексоутворювачем, переноситься до центрального йону по одиниці заряду електрона, також не підходить. Перерозподіл електронної густини, який спостерігається при утворенні комплексів, відповідає ситуації, проміжній між граничними випадками повністю ковалентного і повністю йонного зв'язку між йоном металу й

лігандом, з великою часткою ковалентної складової у $[\text{Ni}(\text{DEDTK})_2]$ й $[\text{Cu}(\text{DEDTK})_2]$ і більшою часткою йонної складової у комплексах $[\text{Cd}(\text{DEDTK})_2]$. Ці висновки корелюють із стійкістю цих комплексів й розчинністю їх у воді.

Таким чином, проведені розрахунки дають багато додаткової інформації про будову внутрішньокмплесних сполук йонів перехідних елементів з діетилдитіокарбатами й дозволяють пояснити деякі властивості цих сполук.

ЛІТЕРАТУРА

1. Бырько В. М. Дитиокарбаты. – М.: Наука, 1984. – 342с.
2. Кораблев М. В. Производные дитиокарбаминовых кислот. Химия, токсикология, фармакология и клиническое применение. Минск: Беларусь, 1971. – 152с.
3. Сокольский Д. В., Берсукер И. Б., Будников С. С. Курашвили Л. М., Заворохина И. А. // Теор. и эксп. химия. – 1972. – Т.8. – №3. – С. 374-380.
4. Dewar M.J.S., Thiel W. // J. Am. Chem. Soc. – 1977. – V.99. – P.4899-4906.
5. Stewart J. J. P. // J. Comp. Chem. – 1989. – №10. – P. 209-215.
6. Квантовохимические расчеты в органической химии и молекулярной спектроскопии / К. Я. Бурштейн, П. П. Шорыгин. – М.: Наука, 1989. – С. 23.
7. Bode H., Tusche K. J. // Z. Analyt. Chem. – 1967. – V.157. – P.414-420.
8. Eckert Y. // Z. Analyt. Chem. – 1955. – V.148. – P.14-19; 1957. – V.155. – P.23-28.
9. Подчайнова В. Н. В кн. Труды Комиссии по аналит. химии. – М.: АН СССР, 1960. – Т.11. – С.146.

УДК 541.128.12

В.В. Кукуєва, О.Ю. Федоришин

ДОСЛІДЖЕННЯ МЕХАНІЗМУ ІНГІБУЮЧОЇ ДІЇ ФОСФОРМІСНИХ ВОГНЕГАСНИХ РЕЧОВИН

Черкаський Інститут Пожежної Безпеки
Україна, 18034, Черкаси, вул. Онопрієнка, 8

Проведено напівемпіричний розрахунок методом МНДП елементарних реакцій взаємодії продуктів розкладу диметил-метил-фосфонату з радикалами, що беруть участь у ланцюговому поширенні полум'я. Показано, що імовірний шлях інгібування полягає у взаємодії радикалів $\text{PO}^\bullet$, $\text{PO}_2^\bullet$, $\text{HPO}^\bullet$ із атомом гідрогену. Результати узгоджуються з експериментальними роботами.

Проведен полуміричний расчет методом МПДП элементарных реакций взаимодействия продуктов разложения диметил-метил-фосфоната с радикалами, которые принимают участие в цепном распространении огня. Показано, что вероятный путь ингибирования состоит во взаимодействии радикалов $\text{PO}^\bullet$, $\text{PO}_2^\bullet$, $\text{HPO}^\bullet$ с атомом водорода. Результаты согласуются с экспериментальными работами.

The elementar reactions of dimethyl-methyl-phosphonate destruction products with active flame radicals have been calculated by MNDO semiempirical method. It was shown that the probable inhibition way is the interaction of $\text{PO}^\bullet$, $\text{PO}_2^\bullet$, $\text{HPO}^\bullet$ radicals with atomic hydrogen. The results are in good agreement with experimental papers.

Ключові слова: інгібування полум'я, комплекс зіткнення, вогнегасні порошки, механізм дії, реакції радикальної рекомбінації.

Одним з найефективніших методів знищення отруйних речовин (ОР) є технологія спалювання, що була запропонована в США для знищення хімічної зброї. Не зважаючи на появу альтернативних методів знищення хімічної зброї метод спалювання залишається найбільш перспективним. Однак, є можливість цей процес покращити, якщо досконально вивчити процеси, що відбуваються в печах. Зокрема, при спалюванні фосфорорганічних сполук.

Вивчення структури полум'я з додаванням сполук, що містять фосфор, викликає великий інтерес у зв'язку з їх інгібуючою або промотуючою дією на процеси горіння. Триметилфосфат (ТМФ) є інгібітором горіння [1], диметилметилфосфонат (ДММФ) використовується як антипірен в полімерних матеріалах [2], а також як агент вогнеприпинення [3]. Нещодавно, в роботі [4] повідомлялось, що введення добавок фосфіну в камеру згоряння авіаційних двигунів із надзвуковим горінням сприяє збільшенню повноти згоряння, температури горіння воднево-кисневих палив за рахунок каталізу оксидами фосфору реакції рекомбінації атомів гідрогену

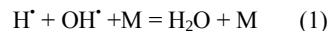
і гідроксилу у продуктах горіння. В попередніх публікаціях [4, 5] говорилося про те, що відносно малі домішки продуктів згорання фосфіну суттєво збільшують швидкість досягнення хімічної рівноваги газу, який складається переважно з парів води.

Хімія горіння фосфорорганічних речовин практично не вивчалась. У зв'язку з проблемою інгібування полум'я в роботі [1] методом молекулярно-пучкової мас-спектрометрії досліджувалося бунзенівське полум'я з додаванням триметилфосфату. Автори [1] виявили радикали HPO_2^* , PO_2^* , PO^* , в полум'ї, але не одержали будь-яких кількісних результатів по його структурі і механізму реакції.

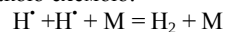
Перший крок в розумінні механізму реакції оксидів фосфору з радикалами був зроблений у роботах [4, 5, 6]. Вивчався каталітичний ефект фосфор оксидів на реакцію рекомбінації H^* і OH^* . Як відомо, хімія води може бути записана шляхом взаємодії різноманітних частинок, у вигляді 13 реакцій [7]. Реакційною стадією утворення води, що лімітує швидкість загальної реакції, є рекомбінація H^* і OH^* . Саме тому збільшення швидкості реакції $\text{H}^* + \text{OH}^*$, індукованої присутністю частинок, які містять фосфор, має суттєве практичне значення для створення нових складів більш ефективних вогнегасних порошків.

Раніше нами було показано шляхом квантово-хімічних розрахунків [8], що при розкладі триметилфосфату серед утворених частинок присутня PO_2^* . В роботі [9] також була проаналізована взаємодія фосформісних продуктів розкладу ТМФ з активними центрами полум'я на основі енергії активації. Згідно результатів, інгібуюча дія PO_2^* ґрунтується на взаємодії з атомом гідрогену. Цей результат повністю узгоджується з висновком про те, що в полум'ї з додаванням триметилфосфату концентрація H^* , приблизно вдвічі менше, ніж в полум'ї без інгібітора. Є підстави вважати, що інгібуюча дія триметилфосфату пов'язана із наявністю в полум'ї певних груп атомів, що утворюються при розкладанні. Для подальшого дослідження ми обрали речовину, яка має подібну будову і теж проявляє інгібуючі властивості – диметилметилфосфонат (ДММФ). Поряд з атомами, молекулами і радикалами, які виникають у водневому полум'ї, необхідно враховувати близько 162 реакцій [6], за участю частинок, які містять фосфор, що відбуваються при гасінні пожеж, наприклад, вогнегасним порошком на основі (ДММФ). У перетвореннях беруть участь сім частинок, які містять H^* и OH^* , (H_2O , H_2 , O_2 , H^* , O^* , OH^* , H_2O) і 17 частинок, які містять атоми Р (PO^* , PO_2^* , PO_3^* , НОРО^* , НОРО_2^* , P_2O_3 , HPO^* , Р, P_2 , P_4 , PH_3 , PH_2^* , PH^* , P_2O , P_2O_2 , HРОН^* , $\text{H}_2\text{РОН}^*$ [5].

Як вказується в роботі [6], головна реакція тепловтрати під час горіння H_2/O_2 є:

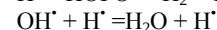
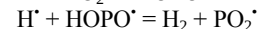
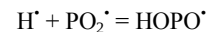


Де М –тверда нейтральна частинка. Якщо горюча суміш збагачена паливом, то рекомбінація атомів Н, що не прореагували, також відбувається за такою схемою:



Така взаємодія також в значній мірі призводить до втрати тепла.

Нещодавно було знайдено [7] докази каталізу обох цих реакцій малими домішками продуктів горіння фосфіну. Послідовність реакцій, що відповідала за збільшення швидкості реакцій (1) і (2) така:



Ця реакційна послідовність включає PO_2^* і НОРО^* , як каталізатори. Оскільки після повного протікання реакції кількість обох цих частинок залишилась незмінною. В експериментальних роботах [5,6,7] було знайдено, що ці самі частинки утворюються під час розкладу ДММФ. Для розкриття механізму інгібуючої дії фосфорорганічних сполук нами проведені квантово-хімічні розрахунки, які дали можливість детально проаналізувати поведінку цих частинок в осередку полум'я.

На початковому етапі дослідження був проведений пошук шляхів деструкції молекули ДММФ. Для оцінки міцності хімічних зв'язків обчислювалась енергія розриву, що згідно закону Гесса дорівнює різниці між сумою енергій продуктів реакції і, відповідно, сумою енергій вихідних речовин. Як показали наші розрахунки, серед продуктів деструкції досліджуваної молекули дійсно присутні сполуки фосфору з киснем. Наступним кроком були розрахунки взаємодії імовірних учасників процесу інгібування з активними центрами полум'я. Результати розрахунків наведені в таблиці 1.

Таблиця 1

Енергії взаємодії фосформісних частинок з активними центрами полум'я, розраховані напівемпіричним методом МНДП

Фосформісні частинки	Енергія взаємодії з активними центрами полум'я, Е, ккал/моль		
	H^*	OH^*	O^*
PO^*	50,2	56,4	62,7
PO_2^*	56,4	50,2	87,8
HPO^*	50,2	43,9	69

Одержані результати показують, що майже всі досліджувані частинки утворюють з активними центрами полум'я порівняно стійкі інтермедіати (енергія зв'язку менше, ніж 80 ккал/моль). За рахунок продуктів термічного розкладу ДММФ інгібує затрати кисню в низькотемпературних зонах (поблизу поверхні полум'я) і промотує у високотемпературній. Відомо, що ДММФ застосовується як антипірен в полімерах [3]. Імовірно ефект інгібування ДММФ пов'язаний з його впливом на розрив ланцюгів в результаті реакції PO^* , PO_2^* , HPO^* з гідроксил-радикалом і атомарним воднем. Про це свідчать незначні енергії взаємодії продуктів термічного розкладу ДММФ з активними центрами полум'я.

Отже, в результаті проведеного квантово-хімічного дослідження, було пояснено механізм інгібуючої дії диметилметилфосфонату. Він полягає в утворенні досить стійких інтермедіатів між продуктами розкладу ДММФ і активними центрами полум'я. Результати розрахунків узгоджуються з експериментом [4, 5, 6, 7] і нашими попередніми розрахунками [8, 9].

ЛІТЕРАТУРА

1. Hastie J.W., Bonnell D.W. Molecular chemistry of inhibited combustion systems. // National Bureau of Standards Report N NBSIR, V.80, с. 2169.
2. Kettrup A., Ohrbach K.H., Matuschek G., Joachim A. Thermal analysis mass spectrometry and thermogravimetric adsorption on fire retardants // Thermochim. Acta. 1990. V. 166. P. 41-52.
3. James H. Werner and Terrill A. Cool, Kinetic Model for the Decomposition of DMMP in a Hydrogen/Oxygen Flame, // Combustion and flame, 1999, V. 117, P.78-98.
4. Twarowski A. The influence of phosphorus oxides and acids on rate of H + OH recombination // Combust. Flame. 1994, V. 94, P.91-107.
5. Twarowski A. The influence of phosphorus oxides and acids on rate of H + OH recombination // Combust. Flame. 1994, V. 94, P.91-107.
6. Twarowski A.Reduction of a phosphorus oxide and acid reaction set // J.Combust. Flame. 1995, V. 102, P.41-54.
7. Twarowski Ф. The Temperature Dependence of H + OH Recombination in Phosphorus Oxide Containing Post – Combustion Gases, J. Combustion and Flame. 1996, V. 105, P. 407- 413.
8. Kukueva V.V., Kirillov A.A., Grebenyuk A.G., Lobanov V.V., Theoretical analysis of thermal destruction of dimethyl phosphates immobilized on dispersed silica surface, Chemistry, physics and technology of surfaces, Issues 7-8, Видавничий дім «КМ Академія»б Київб 2002б с. 158-162.
9. Кукуєва В.В., Кирилов О.А., Дослідження кінетики реакцій в газовій фазі при інгібуванні полум'я фосфорвмісними вогнегасними порошками, Вісник ЧДУ, Серія Хімічні науки, Черкаси, 2002, с. 133-138.

УДК 614.847.8; 531.3:541.459

Г. І. Єлагін, Ю. В. Проценко, О.Г.Чепурна

ДО ПИТАННЯ ПРО ПЕРСПЕКТИВНІСТЬ ВОДНЕВИХ ДВИГУНІВ ВНУТРІШНЬОГО ЗГОРЯННЯ

Інститут пожежної безпеки ім. Героїв Чорнобиля, м. Черкаси

Обговорюються перспективи застосування водню в якості палива для двигунів внутрішнього згорання. Доводиться, що такий напрямок має обмежене значення і виправданий лише там, де водень є побічною речовиною при виготовленні більш цінних продуктів.

Рассматриваются перспективы применения водорода в качестве топлива для двигателей внутреннего сгорания. Доказывается, что такое направление имеет ограниченное значение и оправдано только там, где водород выступает второстепенным веществом при изготовлении более ценных продуктов.

In the work you can read about perspective of Hydrogen's application in the character of fuel for motor of inner burning. There are arguments, that such kind of direction has limitary meaning and justifies only in those situation, where Hydrogen is a secondary substance in preparing more valuable products.

Ключові слова: водень, двигун внутрішнього згорання.

В останні десятиріччя в науково-популярній, а іноді, і в науковій літературі пропагується використання в якості палива водню, причому використання не тільки в двигунах внутрішнього згорання, а і в теплоенергетиці. Екологічно цей революційний підхід, з огляду на утворення в результаті спалювання тільки води, виглядає дуже заманливим. Але перспективність такого напрямку викликає великі сумніви. І не тільки тому, що водень треба зберігати під великим тиском (більше 100 атм), що створює необхідність використання важких металевих балонів і знижує до мінімуму потужність двигуна на одиницю маси [1]. І, навіть, не тому, що масове застосування цього газу, з огляду на вибухонебезпечність його сумішей з повітрям, викличе великі проблеми із безпечністю на транспорті і в інших областях.

Перш за все, водню, як такого, в природі дуже мало. Не дуже велика кількість його утворюється і при переробці нафти, газу й іншої природної сировини (при дегідрогенізації насичених вуглеводнів до олефінів і пр.). Основна кількість цієї речовини на теперішній час виготовляється електролізом води, точніше водних розчинів. Але для електролізу води потрібна електрична енергія. Отже, теплоенергетика виключається повністю. Адже не має ніякого сенсу витрачати електроенергію на електроліз води з тим, щоб потім отриманий водень витрачати на виготовлення енергії.

Конкуренцію застосуванню водню в двигунах внутрішнього згорання в майбутньому повинно складати використання палива, що виготовляється з

відновлювальних джерел (рослинної сировини), і пряме використання електроенергії.

Що стосується першого напрямку, то вже зараз в деяких країнах вартість етанолу, який виробляється з рослинної сировини, практично однакова з вартістю вуглеводневого палива. При цьому, карбюраторні двигуни навіть не вимагають переробки. Правда, потужність двигунів на етанолі приблизно на 20% нижча, ніж потужність тих же двигунів на бензині. Але в перспективі неодмінно будуть виведені мікроорганізми, які з великим виходом забезпечуватимуть бродіння целюлозної і крохмальної сировини не до етанолу, а до вищих спиртів, тих що зараз утворюються як домішок (сивуха). Вищі ж спирти, маючи в молекулі менший відсоток кисню і більший – карбону та гідрогену, забезпечують і більшу тепло утворюючи здатність і більшу потужність двигуна.

Дещо непевніша картина з двигунами дизельними [2]. Дизельні двигуни більш економічні і більш прогресивні ніж карбюраторні. Спирти ж в загальному випадку мають октанове число вище, ніж відповідні вуглеводні, але цетанове – значно нижче. Вірогідніше за все, тут знайде вихід хімічна промисловість. Найбільш простий шлях - каталітична дегідратація вищих спиртів прямоланцюгової будови до відповідних вуглеводнів з нерозгалуженим ланцюгом. Цей метод в хімічній технології добре відпрацьований і виготовлення за його допомогою дизельного пального не повинно бути дорожчим за пануюче в теперішній час виготовлення дизельного пального переробкою нафти.

Другий шлях – використання електродвигунів – приваблює простотою конструкцій, простотою регулювання потужності та числа обертів двигуна і відносною екологічною безпечністю (хоча можливо електромагнітне забруднення, яке супроводжує роботу таких двигунів, теж являє собою певну небезпеку). Додатковою перевагою електродвигунів є можливість прямого або непрямого використання сонячної енергії.

Цей шлях в теперішній час впирається в невелику потужність сонячних батарей і невелику електроємність існуючих акумуляторів електроенергії [3]. І кислотні свинцеві акумулятори і їх лужні аналоги, які використовують інші метали, поки що спроможні на накопичення на одиницю маси невеликої кількості електроенергії.

Тим не менше, успіхи в цьому напрямку (створення літєвих і інших джерел живлення) дозволяє сподіватися, що в найближчому майбутньому такі джерела стануть дешевшими у виготовленні і дозволитимуть практично безмежну кількість циклів заряд-розряд. Не стоять на місці і дослідження зі створення нових силіційових (а, можливо, і заснованих на інших принципах) перетворювачів сонячної енергії в електричну. У всякому випадку, стаціонарні електродвигуни і двигуни електротранспорту вже зараз і економічніші і екологічно чистіші, ніж двигуни, які використовують пальне. А в найближчий час можна сподіватися прогресу і в створенні нових акумуляторів, і в створенні нових сонячних елементів, що має висунути електромобілі на перше місце і серед автономних транспортних засобів.

Використання ж в якості пального водню може бути доцільним лише там, де він утворюється в якості побічного продукту: при виготовленні олефінів, дієнових вуглеводнів і в інших подібних випадках. Ці джерела

водню відносно незначні і, на наш погляд, в майбутньому використання водню в якості пального слід очікувати не більше ніж в 1% відсотку загальної кількості працюючих двигунів.

ЛІТЕРАТУРА

1. Рустамов, Мурадов Н. // Химия и жизнь, 1981, № 12. С. 14-19.
2. Кириллов Н.Г. // Малая энергетика. 2005, № 8 (60). С. 128-143.
3. <http://edu.meta.ua/>

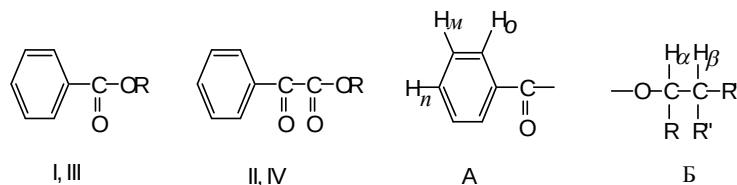
В.Л. Мизюк, Г. І. Єлагін, В.В. Шибанов, Л.О. Кобрин¹ОСОБЛИВОСТІ СПЕКТРІВ ЯМР ¹H АЛКІЛБЕНЗОАТІВ
І АЛКІЛБЕНЗОІЛФОРМАТІВ

Українська академія друку, м. Львів

Черкаський інститут пожежної безпеки ім. Героїв Чорнобиля,
м. Черкаси¹Львівський національний університет імені Івана Франка, м. Львів*Вивчено вплив радикала R в алкілбензоатах і алкілбензоїлформіатах на величини хімічних зсувів протонів фенільної групи в спектрах ЯМР ¹H цих сполук. Проведено графічне порівняння спектрів.**Изучено влияние радикала R в алкилбензоатах и алкилбензоилформиатах на величины химических сдвигов протонов фенильной группы в спектрах ЯМР ¹H этих соединений. Проведено графическое сравнение спектров.**The influence of radical R upon chemical shifts of phenyl groups protons of alkylbenzoates and benzoylformiates in NMR ¹H spectra was investigated.***Ключові слова:** хімічні зсуви протонів, спектри ЯМР ¹H, алкілбензоати, алкілбензоїлформіати.

Нами раніше [1] наведено великий масив даних спектрів ЯМР ¹H бензоатів (I) та бензоїлформіатів (II) деяких незаміщених первинних і вторинних спиртів.

В структурі обох класів цих сполук є один спільний для усіх речовин фрагмент А – бензоїльна група. Це дає можливість простежити вплив замісників в алкільній групі на хімічні зсуви кожного з трьох типів протонів (H_o, H_m і H_n) у фрагменті А, а також порівняти між собою хімічні зсуви однотипних ядер, позначених δ_i (і /або δ_j) (де i, j = o, m і n), як в бензоатах (I), так і в бензоїлформіатах (II), (наприклад, орто-протонів δ_o^I і δ_o^{II}).



R=Alk (I, II); R=H (III, IV).

В більшості структур (I) і (II) є присутнім і інший спільний фрагмент Б, для якого цікаво порівняти хімічні зсуви протонів H_α та H_β.

Нами була поставлена мета визначити, чи існують загальні для класу алкілбензоатів (I) спектральні параметри бензоїльного фрагмента А, які дозволяють розрізняти їх від класу алкілбензоїлформіатів (II), чи таких параметрів не існує. В подальшому передбачається порівняти такі специфічні параметри сполук (I) і (II) з аналогічними параметрами інших бензоїлвмісних сполук, в тому числі і досліджених нами раніше [2].

В табл. 1 наведені величини хімічних зсувів протонів, які входять у фрагменти А і Б, в спектрах ПМР деяких сполук (I) і (II), а також вихідних кислот, з яких одержані ці естери – бензойної (III) і бензоїлмурашиної (IV). Наведені дані взяті з роботи [1], довідника [3], а також з інтернет-сайту [4]. Речовини, які порівнюються в табл. 1, розташовані в дві колонки за принципом збільшення алкільної групи; у випадках, коли можлива ізомерія, спочатку наведені розгалужені, а потім лінійні алкільні групи. Спектри, наведені в табл. 1, були одержані в двох близьких за хімічною структурою дейтерованих хлорованих розчинниках - CDCl₃ и CD₂Cl₂. В результаті аналізу даних, наведених в табл. 1, ми помітили, що вплив заміни розчинника на зміну величини хімічного зсуву для однотипних протонів є незначним¹⁾. Можливо, він має систематичний характер, і в дейтерометилхлориді, як правило, однакові протони поглинають в більш слабкому полі, ніж в дейтерохлороформі. Однак, ця різниця складає менш ніж 0,03 м. ч. – інтервалу достовірності значень хімічних зсувів, прийнятого нами раніше [2]. Далі вплив розчинника на величини хімічних зсувів в спектрах ЯМР ¹H обговорюватись не буде.

Внаслідок різноманітності умов запису спектрів ЯМР, навіть для одного й того ж зразка в одному й тому ж розчиннику [наприклад, для ізопропілбензоїлформіату (IIд) в CDCl₃], при повторному запису спектру на іншому приладі ми спостерігали відхилення величин хімічних зсувів δ^H для одного й того ж протону в обох спектрах (наприклад, δ_o^{IIа}) на величину до 0,05 м. ч. Ще більшу різницю можна спостерігати в даних, одержаних з різних джерел. Тому було прийнято рішення використовувати тільки систематичні дані [4] (де всі спектри записані в дейтерохлороформі в практично однакових умовах) і наші власні результати. Наслідком такого підходу є дуже добрий збіг параметрів у випадках, коли в наявності для одної й тієї ж сполуки в тому ж розчиннику [октилбензоат (Iр) в дейтерохлороформі] були дані, одержані нами і японськими хіміками.

Звеличили хімічних зсувів δ^H бензостів (I) і бензойної кислоти (III), а також бензоїлформіатів (II) і бензоїлурасинної кислоти (IV)

[illegible]

Відзначимо, що, розглядаючи параметри $\Delta\delta_{i-j}$, ми мали на увазі лише їх математичну величину, тобто алгебраїчну різницю двох значень δ^H , не надаючи фізичного змісту цій різниці. Із багатьох можливих ми обирали найбільш наглядні та інформативні, на наш погляд, параметри $\Delta\delta_{i-j}$. Наприклад, це могла бути різниця між сигналами протонів i і j сусідніх атомів карбону, або різниця між найбільш сильнопольним і найбільш слабопольним сигналами певного фрагменту (або двох фрагментів) спектру, коли ці два карбонових атоми не були зв'язані між собою.

Попри того, що різнісні параметри $\Delta\delta_{i-j}$ виявились більш точними, ніж параметри $\Delta\delta_i$ і δ_j , які і складають цю різницю, останні також є інформаційно цінними. Тому в подальшому ми будемо проводити порівняння, як між величинами δ^H , наведеними в табл. 1, так і між величинами $\Delta\delta_{i-j}$, наведеними в табл. 2.

Різностний параметр $\Delta\delta_{i-j}$ між хімічними зсувами найбільш слабкопольних сигналів δ_i і δ_j в бензоїльному фрагменті для *орто*- і *пара*-протонів ($\Delta\delta_{o-n}$) бензоатів (I) звичайно має значення в межах: $\Delta\delta_{o-n}^I = 0,49-0,53$ м. ч., що приблизно в півтора рази більше аналогічної величини $\Delta\delta_{o-n}^{II} = 0,33-0,35$ м. ч. для бензоїлформіатів (II) [(крім ізопропільних похідних (Id) і (IId)]. Величини і $\Delta\delta_{o-n}^{Id}$, і $\Delta\delta_{o-n}^{IId}$ є більшими від наведених вище середніх величин, а саме: $\Delta\delta_{o-n}^{Id} = 0,61$, а $\Delta\delta_{o-n}^{IId} = 0,38$ м. ч.

Найменшою з трьох пар величин $\Delta\delta_{i-j}$ в бензоїльному фрагменті А є параметр $\Delta\delta_{n-m}$ - різниця між двома найбільш сильнопольними сигналами *para*- і *meta*- протонів. В бензоатах (I) величини цього параметру $\Delta\delta_{n-m}^I$ (за винятком випадків, про які буде сказано нижче) знаходяться в межах від 0,09 до 0,12 (звичайно 0,10-0,11) м. ч. В бензоїлформіатах (II) інтервал значень $\Delta\delta_{n-m}^{II}$ дещо більший - величини цього параметру дорівнюють - 0,11-0,17 (звичайно 0,13-0,15) м. ч.

Величини рівниці хімічних зсувів $\Delta\delta_{\gamma}^H$ бензоатів (I) і бензойної кислоти (III), а також бензоїлформіатів (II) і бензоїлмурашиної кислоти (IV)

№ сполуки	Замісник	Розчинник	Бензоати (I)				Бензоїлформіати (II)			
			$\Delta\delta_{o-n}$	$\Delta\delta_{o-m}$	$\Delta\delta_{o-a}$	$\Delta\delta_{o-\beta}$	$\Delta\delta_{o-n}$	$\Delta\delta_{o-m}$	$\Delta\delta_{o-a}$	$\Delta\delta_{o-\beta}$
Ia	CH ₃	CDCl ₃	0,50	0,10	0,60	-				
Ia	CH ₃	CD ₂ Cl ₂	-	-	4,142	-				
Ila	CH ₃	CDCl ₃	0,53	0,11	0,64	2,975	0,34	0,16	0,50	4,04
Ib	C ₂ H ₅	CD ₂ Cl ₂					0,33	0,15	0,48	3,86
Ib	C ₂ H ₅	CDCl ₃					0,33	0,16	0,49	3,04
Ila	CH ₂ C≡CH	CDCl ₃					0,34	0,15	0,49	3,17
Ila	CH ₃ CH=CH ₂	CDCl ₃					0,34	0,13	0,51	2,67
Ila, IIa	CH(CH ₃) ₂	CDCl ₃	0,61	0,10	0,71	3,93	0,38	0,13	0,51	3,95
Ia, IIa	(CH ₃) ₂ CH ₂	CDCl ₃	0,47	0,14	0,61	2,496	0,34	0,15	0,49	3,65
Ia	C(CH ₃) ₃	CDCl ₃			-	-				
Ila	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	CD ₂ Cl ₂					0,34	0,15	0,49	3,81
Ia, IIa	(CH ₃) ₂ CH ₂	CD ₂ Cl ₂	0,49	0,11	0,60	2,56	0,35	0,11	0,46	3,60
Ia, IIa	CH ₂ CCl(CH ₃) ₂	CD ₂ Cl ₂	0,49	0,12	0,61	4,05	0,33	0,17	0,50	3,90
Ia, IIa	(CH ₃) ₂ CH ₂	CDCl ₃	0,524	0,105	0,639	3,74	0,33	0,17	0,50	3,62
Ia, IIa	CHMeBu ¹	CD ₂ Cl ₂	0,52	0,10	0,62	2,80	0,33	0,14	0,47	2,64
Ia, IIa	CHMePr ¹	CD ₂ Cl ₂	0,52	0,11	0,63	3,10	0,34	0,14	0,48	2,99
Ia	(CH ₃) ₂ CH ₂	CDCl ₃	0,55	0,03	0,58	3,735				
Ia	(CH ₃) ₂ CH ₂	CDCl ₃	0,526	0,104	0,630	3,742				
Ia	(CH ₃) ₂ CH ₂	CDCl ₃	0,525	0,106	0,631	3,741				
Ia, IIa	(CH ₃) ₂ CH ₂	CDCl ₃	0,51	0,11	0,62	3,73	0,34	0,15	0,49	3,61
Ia, IIa	(CH ₃) ₂ CH ₂	CD ₂ Cl ₂	0,51	0,11	0,62	3,74	0,33	0,15	0,48	3,62
Ia	CH(CH ₃) ₂	CD ₂ Cl ₂	0,52	0,09	0,61	2,67	0,33	0,14	0,47	2,59
III	H	Не указан	0,61	0,08	0,69	-				
III	H	CDCl ₃	0,50	0,17	0,67	-				
III, IV	H	CDCl ₃	0,52	0,14	0,66	-	0,34	0,15	0,49	-
IV	H	CD ₂ Cl ₂					0,30	0,15	-	-

Відзначимо, що, внаслідок близькості значень δ_n^I і δ_m^I в бензоатах, мультиплетні сигнали цих протонів, можуть перекриватись (особливо при запису спектру на низькочастотному приладі). Тому в деяких з наведених в [4] спектрах ПМР, записаних на приладі з робочою частотою 90 МГц (сполуки Ia і Ie), автори наводять доволі широкий (0,3-0,4 м. ч.) сумарний інтервал значень δ_n і δ_m , замість крапкових значень центрів мультиплетів. Ми навели в табл. 1 такі інтервали, однак вони неінформативні в світлі наших задач, оскільки для них неможливо визначити жодного з параметрів фрагменту А ($\Delta\delta_{o-n}$, $\Delta\delta_{n-m}$ і $\Delta\delta_{o-m}$), а лише параметр $\Delta\delta_{o-a}$, зв'язуючий фрагменти А та Б.

С другого боку, декілька дискретних величин δ_n і δ_m , одержаних на низькочастотних приладах і наведених в літературних джерелах [4], дають розрахунковий параметр $\Delta\delta_{n-m}^I$, який не підпорядковується наведеним вище закономірностям. Так, якщо для *трет*-бутилбензоату (Iж) параметр $\Delta\delta_{n-m}^{Iж} = 0,14$ м. ч., дещо вищий за звичайне значення (0,09-0,12 м. ч.), то аналогічна величина $\Delta\delta_{n-m}^{Io} = 0,03$ м. ч. для *n*-гексилбензоату (Io) є аномально низькою. З іншого боку, величини параметрів $\Delta\delta_{o-n}^{Iж} = 0,47$ м. ч. і $\Delta\delta_{o-n}^{Io} = 0,55$ м. ч. відповідно, для цих же сполук, навпаки, мають аномально низьке і аномально високе значення в порівнянні з середніми значеннями (0,49-0,53 м. ч.) цього параметру для інших бензоатів, (крім ізопропілбензоату, для якого $\Delta\delta_{o-n}^{Iл} = 0,61$ м. ч., про що було сказано вище). Можливим поясненням цього є наступне. В роботі [4], в спектрах ЯМР сполук (Iж) і (Io), які були одержані на низькочастотному приладі (90 МГц), можливо, невірно були визначені центри мультиплетів, які перекриваються, і тому неправильно були визначені величини параметру δ_n . Вірними значеннями цих величин δ_n є, на наш погляд, такі: $\delta_n^{Iж} \sim 7,48$ або $7,49$ м. ч., а $\delta_n^{Io} \sim 7,54$ або $7,55$ м. ч., що дозволить параметрам $\Delta\delta_{n-m}^{Iж}$, $\Delta\delta_{n-m}^{Io}$, $\Delta\delta_{o-n}^{Iж}$ і $\Delta\delta_{o-n}^{Io}$ потрапити у вищезазначені інтервали. Підтверджує таке припущення той факт, що значення третього параметра $\Delta\delta_{i-j}$, а саме, $\Delta\delta_{o-m}^I$, практично не відрізняється від середніх його величин. Цей параметр ($\Delta\delta_{o-m}^I$), як видно з наведеного нижче рисунку, є сумою розглянутих вище параметрів $\Delta\delta_{o-n}^I$ та $\Delta\delta_{n-m}^I$. Таким чином, сума $\Delta\delta_{o-m}^{Iж} = \Delta\delta_{o-n}^{Iж} + \Delta\delta_{n-m}^{Iж}$ потрапляє, а сума $\Delta\delta_{o-m}^{Io} = \Delta\delta_{o-n}^{Io} + \Delta\delta_{n-m}^{Io}$ майже потрапляє в інтервал середніх значень цього параметру, про що сказано нижче.

Відзначена вище аномально висока величина $\Delta\delta_{o-n}^{Iл} = 0,61$ в ізопропілбензоаті (Ie) в порівнянні з середніми значеннями $\Delta\delta_{o-n}^I$ для інших бензоатів (0,49-0,53 м. ч.) поки що не знайшла пояснення. Наявність розгалуження біля α -карбонового атому алкоксигрупи не

може слугувати логічним поясненням цього явища, оскільки у решті бензоатів - похідних вторинних спиртів, і, тим більш, у *трет*-бутилбензоата подібного збільшення параметра $\Delta\delta_{o-n}^I$ не спостерігалось.

Відзначимо також, що збільшення значення $\Delta\delta_{o-n}^o$, і в бензоаті (Id), і в бензоїлформіаті (IId) викликано тільки одним фактором, а саме - помітним зміщенням в сильне поле сигналу δ_n^d , оскільки зміщення в слабе поле сигналу δ_o^d не спостерігається.

Наступним параметром, який доцільно обговорити більш детально є параметр $\Delta\delta_{o-m}$ - різниця між найбільш слабопольним і найбільш сильнопольним сигналами бензоїльного фрагменту А в спектрах сполук (I) та (II). Як показано вище, він є сумою вже розглянутих параметрів $\Delta\delta_{o-n}$ та $\Delta\delta_{n-m}$. Величини $\Delta\delta_{o-m}^I$, для більшості бензоатів (I), знаходяться в межах значень 0,60-0,64 м. ч., а для усіх бензоїлформіатів (II) – в межах: $\Delta\delta_{o-m}^{II} = 0,46-0,51$ м. ч. Оскільки розглянутий параметр $\Delta\delta_{o-m}$ є сумарним, то є доцільним проаналізувати вплив на його величину кожної з двох його складових, а саме, параметрів $\Delta\delta_{o-n}$ та $\Delta\delta_{n-m}$. Оскільки для усіх розглянутих сполук (I) та (II) [крім двох представлених нижче винятків (Id и Io)], ці параметри вкладаються в доволі вузькі інтервали, то, як наслідок цього, сумарний параметр $\Delta\delta_{o-m}$ також потрапляє в наведений вище досить вузький інтервал. На величини параметрів $\Delta\delta_{o-m}^d = 0,71$ м. ч. для ізопропілбензоату (Id) та *n*-гексилбензоату (Io, $\Delta\delta_{o-m}^o = 0,58$ м. ч.), що не потрапили в наведений вище інтервал (0,60-0,64 м. ч.), основний вплив здійснює аномальна поведінка параметру $\Delta\delta_{o-n}$ в першому випадку, і обох параметрів - $\Delta\delta_{o-n}$ та $\Delta\delta_{n-m}$ - в другому.

Якщо відняти від різниці $\Delta\delta_{o-m}^I$ різницю $\Delta\delta_{o-m}^{II}$, то одержимо новий параметр, який позначимо, як $\Delta\Delta\delta_{o-m}^{I-II} = \Delta\delta_{o-m}^I - \Delta\delta_{o-m}^{II}$. Обравши середні величини параметрів $\Delta\delta_{o-m}^I$ та $\Delta\delta_{o-m}^{II}$ рівними, відповідно $\sim 0,61$ м. ч. та $\sim 0,48$ м. ч., одержимо величину параметру $\Delta\Delta\delta_{o-m}^{I-II} = \sim +0,13$ м. ч. Аналогічно, параметр $\Delta\Delta\delta_{o-n}^{I-II}$, похідний від параметру $\Delta\delta_{o-n}$, є рівним $\sim 0,50 - \sim 0,34 = \sim +0,16$ м. ч.

Ця остання величина більше на $\sim +0,03$ м. ч., від вказаного вище параметру $\Delta\Delta\delta_{o-m}^{I-II}$. Підкреслимо, що параметр $\Delta\delta_{o-n}$, (від якого параметр $\Delta\Delta\delta_{o-n}^{I-II}$ і є похідним), як було сказано вище, є однією з двох складових сумарного параметру $\Delta\delta_{o-m}$ (друга складова – $\Delta\delta_{n-m}$). А уявна невідповідність, коли сума менше, ніж одна з складових, відбувається тому, що друга складова сумарного параметру $\Delta\Delta\delta_{o-m}^{I-II}$, тобто параметр $\Delta\Delta\delta_{n-m}^{I-II}$, є від'ємною величиною ($\sim +0,11 - \sim +0,14 = -0,03$ м. ч.).

Подібні залежності відмічені і для бензоїльного фрагменту А в бензойній (III) та бензоїлмурашиній (IV) кислотах (див. табл. 1, 2). В

табл. 1 наведені дані трьох спектрів бензойної кислоти (III). Якщо величини δ_o^{III} добре співпадають між собою у всіх трьох спектрах, а для величин δ_n^{III} співпадіння вже гірше, то для параметру δ_n^{III} відмінність між величинами δ_n^{III} , одержаними в $CDCl_3$ [1,4] та даними з довідника [3], де розчинник не вказаний, досягає вже значення більшого, ніж 0,10 м.ч.²⁾ Відзначимо також, що *орто*-протони бензойної кислоти (III) поглинають в суттєво більш слабкому полі, ніж ті ж *орто*-протони бензоатів (I). Можливо також, що враховуючи вищесказане, поглинання і *пара*-протонів в бензойній кислоті (III) відбувається в більш слабкому полі, ніж в бензоатах (I). Що стосується *мета*-протонів в бензойній кислоті (III) та усіх трьох типів протонів в бензоїлмурашиній кислоті (IV), то вони поглинають приблизно там же, де і відповідні протони бензоатів (I) и бензоїлформіатів (II). Різностні параметри $\Delta\delta_{i-j}^{III}$ и $\Delta\delta_{i-j}^{IV}$ приблизно відповідають аналогічним параметрам $\Delta\delta_{i-j}^I$ та $\Delta\delta_{i-j}^{II}$.

Далі розглянемо два вибраних нами різностних параметра $\Delta\delta^H$, які включають в себе сигнали аліфатичних протонів з фрагменту Б. Це: а) різниця хімічних зсувів між найбільш слабопольним сигналом протонів ароматичного ядра [(фрагмент А), сигнал *орто*-протону (δ_o), та сигналом протону групи О-СНR- (δ_a) з фрагмента Б, та б) різниця між сигналами двох протонів фрагмента Б, а саме, δ_a і δ_β . Позначимо ці параметри, відповідно, як $\Delta\delta_{o-a}$ і $\Delta\delta_{a-\beta}$.

Звичайно сигнал δ_a є найбільш слабопольним з усіх сигналів аліфатичних груп, тому параметр $\Delta\delta_{o-a}$ був вибраний, як різниця між найбільш слабопольними сигналами фрагментів А і Б. Винятком є тільки сполука (IIIr), в якій найбільш слабопольними аліфатичними сигналами є поглинання протонів подвійного зв'язку C=C.

Оскільки у всіх вивчених нами бензоатах (I) та бензоїлформіатах (II) алкільні фрагменти суттєво розрізняються за структурою, доцільно порівнювати між собою тільки пари сполук (I) і (II) з тою ж самою аліфатичною групою. Ми маємо 10 таких пар в табл. 1, причому 5 з них являють собою спектри сумішей сполук (I та II). Як було вказано раніше [1], цей фактор є перевагою при порівнянні усіх обговорюваних спектральних параметрів, оскільки вони одержані з одного спектру.

Параметр $\Delta\delta_{o-a}^I$ в бензоатах (I) суттєво вищий, ніж $\Delta\delta_{o-a}^{II}$ в бензоїлформіатах (II), і розрахована середня різниця $\Delta\Delta\delta_{o-a}^{I-II}$ дорівнює $0,12 \pm 0,04$ м. ч. Цю величину можна розглядати, як різницю, де зменшуваним є параметр $\Delta\delta_{o-a}^{I-II}$, який має позитивне значення, а від'ємним - $\Delta\delta_a^{I-II}$. Останній параметр менше ніж нуль, оскільки сигнал δ_a^{II} є більш слабопольним, ніж сигнал δ_a^I , і тому виявляється, що різниця $\Delta\Delta\delta_{o-a}^{I-II}$ має більшу величину, ніж зменшуване $\Delta\delta_o^{I-II}$.

Параметр $\Delta\delta_{\alpha-\beta}^{\text{II}}$ в бензоїлформіатах (II), як видно з табл.1, навпаки, вище за той же параметр $\Delta\delta_{\alpha-\beta}^{\text{I}}$, в бензоатах (I), тобто $\Delta\delta_{\alpha-\beta}^{\text{I-II}} < 0$. Це відбувається, в основному, за рахунок того, що, як було сказано вище, сигнал $\delta_{\alpha}^{\text{I}}$, знаходиться в більше сильному полі, ніж $\delta_{\alpha}^{\text{II}}$, в той час, як величини $\delta_{\beta}^{\text{I}}$ і $\delta_{\beta}^{\text{II}}$ близькі між собою.

Наведемо результати розгляду сигналів протонів фрагменту А в наочній графічній формі. Для цього з даних табл. 1 визначимо середні величини параметрів δ_o^{I} , δ_n^{I} та δ_m^{I} в спектрах бензоатів (I) [за винятком сполук (Ia, Id, Ie та Io), які не вкладаються в визначений вище ряд] та параметрів δ_o^{II} , δ_n^{II} та δ_m^{II} в спектрах бензоїлформіатів (II) і порівняємо їх між собою.

Ці усереднені параметри, розраховані з точністю до 0,005 м. ч., для бензоатів (I) є рівними: $\delta_o^{\text{Icp}} = 8,035$, $\delta_n^{\text{Icp}} = 7,525$, $\delta_m^{\text{Icp}} = 7,415$ м. ч., а для бензоїлформіатів (II) відповідно, $\delta_o^{\text{IIcp}} = 7,980$, $\delta_n^{\text{IIcp}} = 7,640$, $\delta_m^{\text{IIcp}} = 7,490$ м. ч.

Зобразимо схематично в однаковому масштабі сигнали кожного з 3 типів протонів ароматичного фрагменту А обох порівнюваних спектрів сполук (I) та (II) у вигляді прямих ліній, що співпадають з центрами мультиплетів. Висоту сигналу кожного типу протонів виберемо довільно, але пропорційно кількості атомів гідрогену цього типу. Тоді сигнали *орто*- та *мета*-протонів будуть однаковими за висотою і в два рази вищими, ніж сигнал *пара*-протонів. Розташуємо другий спектр нижче першого на довільній, але зручній для наочності малюнка відстані, і спрямуємо сигнали цього спектру у протилежний бік (вниз) сигналам першого спектра, які направлені вгору. З'єднаємо пунктирними лініями крапки на осі абсцис, з яких відновимо перпендикулярні лінії однотипних сигналів, наприклад, два сигнали *орто*-протонів в кожному з спектрів, що порівнюються. Так само зробимо з сигналами *мета*- і *пара*-протонів.

З'єднавши дві лінії, які є сигналами кожного з 3 типів протонів в одному спектрі (наприклад, сигнали δ_i і δ_j), паралельною осі абсцис тонкою лінією, обмеженою стрілками, одержимо в графічному вигляді параметр $\Delta\delta_{i-j}$. Аналогічним чином можна з'єднати відповідні лінії в двох спектрах і одержати в графічному вигляді різні параметри $\Delta\delta_j^{\text{I-II}}$.

З рисунку наочно видна відмінність структури спектрів ЯМР бензоатів (I) та бензоїлформіатів (II). Так, через те що в бензоатах (I) *орто*-протони поглинають в більш слабкому полі, ніж *орто*-протони в бензоїлформіатах (II), а для *мета*- та *пара*-протонів характерно протилежне, спектр арильного фрагменту бензоїлформіатів (II) є більш компактним, ніж спектр бензоатів (I). Ця обставина, а також відмічені вище закономірності поведінки параметрів $\Delta\delta_{i-j}$ та $\Delta\delta_j^{\text{I-II}}$, наочно зображені на рисунку, дозволяють в недостатньо визначених

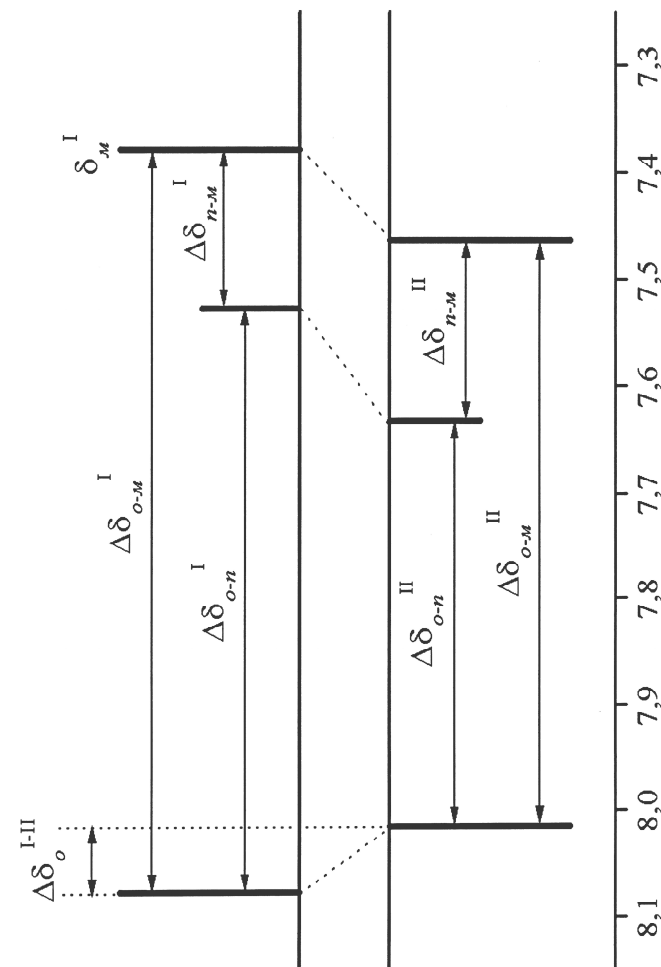


Рис. Схематичне зображення фрагмента спектрів ЯМР ^1H бензоатів (I) і бензоїлформіатів (II)

випадках з високою ступінню імовірності за спектром ЯМР невідомого естеру приписувати структуру або бензоату (I), або бензоїлформіату (II).

Крім того, відмінність від очікуваних на основі наших узагальнень значень деяких параметрів δ_i , δ_j , $\Delta\delta_{i-j}$ та подібних до них, дозволяє сумніватись в коректності величин цих параметрів, і може слугувати вказівкою на бажаність їх перевірки.

Таким чином, показано, що дійсно мають місце загальні спектральні параметри (δ , $\Delta\delta$) протонів фенільного ядра в спектрах

ПМР, як для класу алкілбензоатів (I), так і для класу алкілбензоїлформіатів (II). Ці параметри, як наочно видно з рисунка, суттєво розрізняються між собою і відрізняються від аналогічних параметрів інших бензоїлвмісних сполук [2].

¹⁾ Спектри ЯМР, записані в загальнорозповсюджені нині розчиннику зовсім іншого хімічного класу - ДМСО- d_6 , дуже суттєво відрізняються від спектрів ЯМР тої же речовини, які записані або в $CDCl_3$, або в CD_2Cl_2 . Тому на нашу думку не є доцільним порівнювати спектри, одержані в ДМСО- d_6 , зі спектрами, одержаними в $CDCl_3$ або в CD_2Cl_2 .

²⁾ Ми не виключаємо, що в довіднику [3] наведене (через помилки авторів або друкарні) помилкове значення параметру δ_n^{III} . Можливо, правильною повинна бути величина 7,61 м.ч. – в цьому випадку дані всіх трьох спектрів бензойної кислоти (III) будуть добре узгоджені між собою.

ЛІТЕРАТУРА

1. Шибанов В.В., Мизюк В.Л., Кобрин Л.О. Бензоаты и бензоилформиаты – побочные продукты синтеза фотоинициаторов 2,2-диалкил-1-арилэтанов // Вопросы химии и хим. технологии. – 2005. – Вып. 5-6. – С. 16–50.
2. Мизюк В.Л., Шибанов В.В., Маршалок И.И. α, α -Диалкоксиарилкетоны и родственные соединения. II. Особенности спектров ЯМР 1H и ^{13}C некоторых ацеталей фенилглиоксала // Журн. орг. химии. – 1994. – Т.30. – Вып.4. – С. 601-611.
3. Гордон А., Форд Р. Спутник химика: Пер. с англ. – М.: Мир, 1976. – 544 с.
4. Spectral Database for Organic Compounds. [National Institute of Advanced Industrial Science and Technology \(AIST\)](http://www.aist.go.jp), Japan. <http://www.aist.go.jp>.

ЗМІСТ

В.М.Найдан, Г.Д. Найдан, В.В.Смалиус, О.Ю. Фесак ВЗАЄМОДІЯ НЕНАСИЧЕНИХ СПОЛУК З СОЛЯМИ АРИЛДІАЗОНІУ В ПРИСУТНОСТІ НЕЙТРАЛЬНИХ НУКЛЕОФІЛІВ.....	3
Найдан В.М., Найдан Г.Д., Смалиус В.В., Найдан О.В. ВЗАЄМОДІЯ АКРИЛОНІТРИЛУ, СТИРОЛУ, БУТАДІЄНУ І ІЗОПРЕНУ З ТРИЗАМІЩЕНИМИ ЖИРНО-АРОМАТИЧНИМИ ТРИАЗЕНАМИ.....	13
В.М.Найдан, В.В. Смалиус ДІАЗОРЕАКЦІЇ З 1-АРИЛСУЛЬФОНІЛ-1,3-БУТАДІЄНАМИ.....	20
В. М. Найдан, Г. Д. Найдан, С. Г. Юхимук ВЗАЄМОДІЯ СТИРОЛУ З 1-АРИЛ-3,3-ДИМЕТИЛ-1- ТРИАЗЕНАМИ В ПРИСУТНОСТІ SO_2 І ОПТИЧНА АКТИВНІСТЬ ПРОДУКТІВ РЕАКЦІЇ.....	28
В.М.Листван, В.В.Листван, А.М.Шекель АЛКІЛІДЕНФОСФОРАНИ: СИНТЕЗ, РЕАКЦІЙНА ЗДАТНІСТЬ, ПРЕПАРАТИВНІ МОЖЛИВОСТІ.....	32
Я.Г.Бальон, О.В.Сімуров ДЕЯКІ ДОСЯГНЕННЯ У СИНТЕЗІ ТИРЕОЇДНИХ ГОРМОНІВ.....	43
Я.Г. Бальон, О.В.Сімуров СИНТЕЗ ТА БІОЛОГІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ЦУКРОЗАМІННИКІВ	54
Ф.Ф. Боєчко, Л.О. Боєчко, І.В. Шмиголь ЗАСТОСУВАННЯ ОРГАНІЧНИХ БАРВНИКІВ ДЛЯ ІДЕНТИФІКАЦІЇ БІЛКОВИХ ФРАКЦІЙ РІДИН ОРГАНІЗМУ, РОЗДІЛЕНИХ МЕТОДАМИ ЗОНАЛЬНОГО ЕЛЕКТРОФОРЕЗУ НА ТВЕРДИХ НОСІЯХ.....	64
А.С. Сегеда, Р.Л. Галаган ВИКОРИСТАННЯ ТИТАН ІНДРИДНОГО ІНДИКАТОРНОГО ЕЛЕКТРОДА ДЛЯ АМПЕРОМЕТРИЧНОГО ТИТРУВАННЯ ХРОМУ(VI).....	76
А. С. Сегеда, С. В. Мамуня НОВІ ІНДИКАТОРНІ ЕЛЕКТРОДИ В АМПЕРОМЕТРИЧНОМУ ТИТРУВАННІ З ДВОМА ІНДИКАТОРНИМИ ЕЛЕКТРОДАМИ	86

А. С. Сегеда, Н. Ю. Печкоріна НОВІ ІНДИКАТОРНІ ЕЛЕКТРОДИ В АМПЕРОМЕТРИЧНОМУ ТИТРУВАННІ З ДВОМА ІНДИКАТОРНИМИ ЕЛЕКТРОДАМИ	93
М. А. Савченко, А. С.Сегеда ЯКІСНЕ ЕКСТРАКЦІЙНО-ХРОМАТОГРАФІЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ АРСЕНУ В БІОЛОГІЧНОМУ МАТЕРІАЛІ З КОНЦЕНТРУВАННЯМ МЕТОДОМ МОКРОЇ МІНЕРАЛІЗАЦІЇ.....	104
В.І. Бойко, О.В. Білий, В.М. Бочарнікова, Р.Л. Галаган ВИЗНАЧЕННЯ КАТІОНІВ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ МЕТОДОМ АДСОРБЦІЙНОЇ ІНВЕРСІЙНОЇ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРІЇ НА ВУГІЛЬНО-ПАСТОВИХ ЕЛЕКТРОДАХ	113
О.А.Луг, О.В.Білий ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ АСПАРАГІНОВОЇ КИСЛОТИ	120
Т.С. Нінова ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ ПЛІУМБУМ(ІІ) ЙОНІВ У ГРУНТАХ МЕТОДОМ ПРЯМОЇ ПОТЕНЦІОМЕТРІЇ	126
В.О. Мінаєва, В. Є. Федоров, І.І. Осипенкова ДОСЛІДЖЕННЯ БУДОВИ ДІЕТИЛДИТІОКАРБАМАТНИХ КОМПЛЕКСІВ Ni(II), Cu(II) ТА Cd(II) МЕТОДОМ РМЗ	131
В.В. Кукуєва, О.Ю. Федоришин ДОСЛІДЖЕННЯ МЕХАНІЗМУ ІНГІБУЮЧОЇ ДІЇ ФОСФОРМІСНИХ ВОГНЕГАСНИХ РЕЧОВИН	141
Г. І. Єлагін, Ю. В. Проценко, О.Г.Чепурна ДО ПИТАННЯ ПРО ПЕРСПЕКТИВНІСТЬ ВОДНЕВИХ ДВИГУНІВ ВНУТРІШНЬОГО ЗГОРЯННЯ.....	145
В.Л. Мизюк, Г. І. Єлагін, В.В. Шибанов, Л.О. Кобрин ОСОБЛИВОСТІ СПЕКТРІВ ЯМР ¹ H АЛКІЛБЕНЗОАТІВ І АЛКІЛБЕНЗОІЛФОРМАТІВ	148