

рис. 3 ілюструють залежності цих коефіцієнтів від значення відносної енергії активації десорбції  $\varepsilon = \frac{E_d}{RT_M}$  для 1-го

та 2-го кінетичних порядків десорбції.

З графіків видно, що для 1-го кінетичного порядку десорбції для значень  $\varepsilon > 20$  можна використовувати значення коефіцієнта 20 Дж/(К\*моль), а для другого кінетичного порядку для значень  $\varepsilon > 30$  – значення коефіцієнта 28,5 Дж/(К\*моль). Це призводить до простих формул:

$$E = 20 \cdot \frac{T_2 T_1}{T_2 - T_1} \quad (30)$$

для 1-го порядку і

$$E = 28.5 \cdot \frac{T_2 T_1}{T_2 - T_1} \quad (31)$$

для 2-го порядку.

Ці формули дозволяють для випадку ТПД-кривих, отриманих при лінійному законі нагрівання, швидко оцінити енергію активації десорбції лише за двома точками, взятими на половині висоти піка. Оскільки існує нижнє обмеження по  $\varepsilon$ , дані формули придатні для оцінки  $E_d$  високотемпературних десорбційних піків. Для оцінки  $E_d$

низькотемпературних десорбційних піків за цим методом необхідно використовувати графічне інтегрування.

Наведені методи розрахунку енергії активації десорбції дають можливість оцінити енергетичні характеристики поверхневого шару гетерогенного катализатора, що є важливим для оцінки утворення проміжних сполук під час перебігу каталітичних процесів. Результати, що були отримані в роботах [1; 6-8] показали правильність представлених методів обрахунку  $E_d$ .

1. Ищенко, Е.В., Яцимирский, В.К., Дяченко, А.Г., и др. Оксидные Cu-Co-Fe катализаторы окисления СО, нанесенные на углеродные нанотрубки. // Теорет. и эксперим. химия.- 2006.- Т.42, №4.- С. 222-226. 2. Лебедев, А.Т. Масс-спектрометрия в органической химии. – М.: БИНОМ, 2003.- 493 с. 3. Робертс, М., Макки, Ч. Химия поверхности раздела металл - газ. - М.: Мир, 1981. - 540 с. 4. Скларов, А.В. Реакции на поверхности катализаторов в условиях программированного нагрева. - Успехи химии, 1986, т.55, вып.3, с.450 - 461. 5. Эрлих, Г. Современные методы в кинетике гетерогенных процессов, Флэш-десорбции, эмиссионная микроскопия и техника ультравысокого вакуума // Катализ. Физико-химия гетерогенного катализа. – М.: Мир, 1967.- 480 с. 6. Яцимирский, В.К., Ищенко, Е.В., Гайдай, С.В. Температурный гистерезис в реакции окисления СО на сложных оксидных катализаторах // Теорет. и эксперим. химия.- 2005.- Т.41, №5.- С. 323-327. 7. Svetanovic, R.J., Amenomiya, Y. A Temperature Programmed Desorption Technique for Investigation of Practical Catalysts. Catalysis Reviews, 1972, v.6, p.21 - 49. 8. Ischenko, E.V., Yatsimirsky, V.K., Dyachenko, A.G. et al. Cu-Co-Fe oxide catalysts supported on carbon nanotubes in the reaction of CO oxidation. // Polish Journal of Chemistry.- 2008.- V.82.

Надійшла до редколегії 22.04.08

УДК 547+546.712'742'562

Д. Хоменко, асп., Р. Дорошук, канд. хім. наук, Р. Лампека, д-р хім. наук

## СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ КОМПЛЕКСУ МІДІ З ЕТИЛОВИМ ЕФІРОМ 5-(2-ПИРИДИЛ)-1,2,4-ТРИАЗОЛ-А-ІЛОЦТОВОЇ КИСЛОТИ

*На основі етилового ефіру 5-(2-піридил)-4Н-1,2,4-триазол-α-ілоцтової кислоти (L) синтезовано комплекс міді – Cu(L)Cl<sub>2</sub>. Отриману сполуку досліджено методами ІЧ- та ЕПР спектроскопії, її молекулярна будова встановлена методом РСА. Ліганд в Cu(L)Cl<sub>2</sub> координований бідентатно хелатно через піридиновий та триазольний(N<sub>2</sub>) атоми азоту, а атом міді знаходиться в плоскo квадратному оточенні. Цікавою особливістю даної структури є існування сильного внутрішньо молекулярного водневого зв'язку між воднем триазольного кільця та киснем естерної групи.*

*New monomeric Cu(II) complex of 5-(2-pyridyl)-4H-1,2,4-triazole-α-ylacetic acid ethyl ester (L) have been prepared. Obtained compound were studied by means of ESR- and IR-spectroscopy. The molecular and crystal structure of Cu(L)Cl<sub>2</sub> have been studied by the single crystal X-ray diffraction. Square-planar [CuN<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] coordination configuration was found and are suggested to be due to the helating nature of the ligand, which interacts with Cu(II) through N<sub>2</sub>triazole and Npyridine atoms. As an interesting peculiarity of the molecular structure of Cu(L)Cl<sub>2</sub>, one should note the strong intramolecular hydrogen bond between triazole hydrogen and oxygen of ester group.*

**Вступ.** Перспективним напрямком розвитку координаційної хімії є синтез комплексів металів з 1,2,4-триазолом та його похідними, оскільки отримані сполуки можуть бути застосовані в медицині, біології та для отримання катализаторів реакції утворення похідних циклопропану з відповідних олефінів [1-3]. Різноманіття способів координації триазолів, що зумовлено наявністю трьох атомів азоту в п'ятичленному циклі, а також можливість введення в останній замісників різної природи зумовлює можливість отримання комплексів з різною будовою та властивостями. Так, у роботах [4-6] синтезовано і досліджено координаційні сполуки ряду перехідних металів з різноманітними похідними 1,2,4-триазолу. Деякі з них проявляють протиракову активність, наприклад комплекс Cu(II) з 4-аміно-3-(2-піколіл)-5-метил-[1,2,4]-триазолом [2]. Триазольмісні координаційні сполуки перехідних металів з структурою зовнішнього електронного шару d<sup>6</sup> проявляють цікаві фотохімічні властивості. Вони здатні бути активаторами переходу хімічної енергії в світлову і навпаки [6], а отже можуть бути моделями для дослідження аналогічних процесів, що проходять в природі.

Тому актуальним кроком в напрямку дослідження координаційних сполук з 1,2,4-триазольмісними лігандами нам вважається синтез комплексів, які б містили в своєму складі функціональні групи, здатні утворювати координаційні зв'язки з металами. Це дозволить суттєво розширити

спектр координаційних сполук з похідними триазолу та синтезувати ряд комплексів з корисними властивостями.

У даній роботі синтезовано новий ліганд етиловий ефір 5-(2-піридил)-1,2,4-триазол-α-ілоцтової кислоти (L) та досліджено комплекс з хлоридом міді на його основі (Cu(L)Cl<sub>2</sub>).

**Об'єкти й методи дослідження.** Етиловий ефір 5-(2-піридил)-1,2,4-триазол-α-ілоцтової кислоти було синтезовано конденсацією гідразиду піколінової кислоти з хлоридратом моноімідоєфіру малонної кислоти. Комплекс отримували зливанням ацетонітрильних розчинів ліганду та солі. З розчину випадали зелені кристали складу Cu(L)Cl<sub>2</sub>, що відфільтровували, промивали ацетонітрилом і сушили на повітрі.

ІЧ-спектри синтезованих сполук в області 400-4000 см<sup>-1</sup> були записані на приладі UR-20 (таблетки KBr). Віднесення коливальних частот виконувалося на підставі порівняльного дослідження ІЧ-спектрів комплексу та ліганду.

Спектри ЕПР знімали на ЕПР спектрометрі PS 100.X фірми ADANI. Робоча частота клістроу 9450 Мгц.

Експериментальний матеріал для розшифровки кристалічних структур було отримано на дифрактометрі Bruker Apex II CCD. Усі розрахунки виконані за програмою CRYSTALS [7-8].

**Результати та їх обговорення.** У ІЧ-спектрі вільного ліганду присутня широка смуга в області 2450 – 2850 см<sup>-1</sup>, яка обумовлена валентними коливаннями ν(N-H). На нашу думку форма смуги зумовлена поясно-

ється утворенням міжмолекулярних водневих зв'язків в кристалі речовини. На відміну від ліганду в ІЧ-спектрі  $\text{Cu(L)Cl}_2$  при  $3278 \text{ cm}^{-1}$  спостерігається вузький інтенсивний пік, також викликаний коливаннями  $\nu$  (N-H). Така відмінність у формі та положенні може бути зумовлена утворенням внутрішньо молекулярного водневого зв'язку між воднем триазольного циклу та карбонільним киснем естерної групи, що, власне, підтверджується дани-

ми РСА. Дві характерні для складно ефірної групи смуги  $\nu$  (C=O) та  $\nu$  (C-O-C) у вільному ліганді спостерігаються при  $1739 \text{ cm}^{-1}$  та  $1190 \text{ cm}^{-1}$  відповідно. При координації ці смуги дещо зміщуються і знаходяться при  $1709 \text{ cm}^{-1}$  і при  $1212 \text{ cm}^{-1}$ . Смуги поглинання в області  $1200\text{-}1600 \text{ cm}^{-1}$  зумовлені коливаннями піридинового та триазольного гетероциклів (рис. 1а).

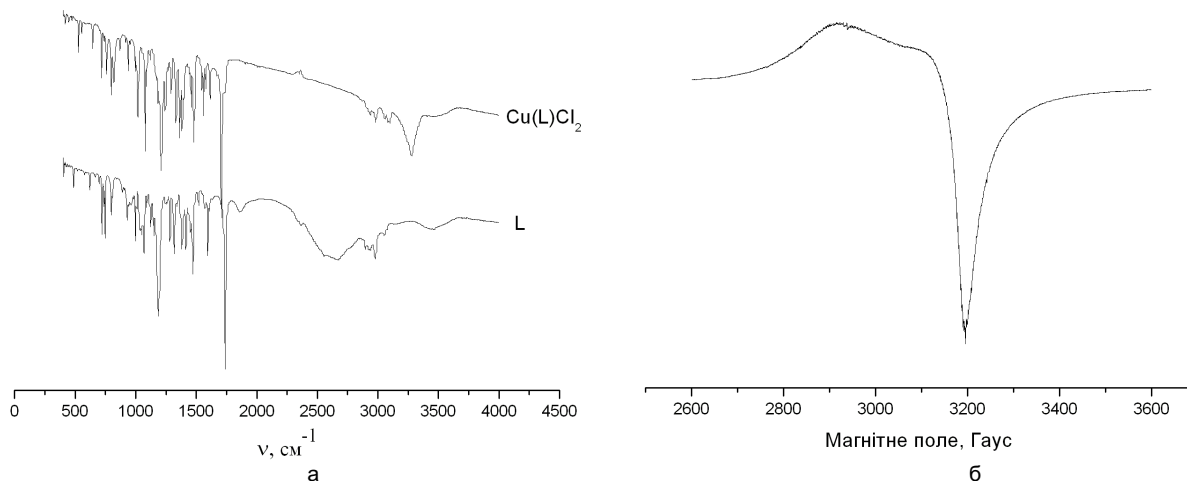


Рис. 1. ІЧ-спектри етилового ефіру 5-(2-піридил)-1,2,4-триазол- $\alpha$ -ілоцтової кислоти (L) та комплексу  $\text{Cu(L)Cl}_2$  на його основі (а) та ЕПР-спектр полікристалічного зразка комплексу  $\text{Cu(L)Cl}_2$  записаний при кімнатній температурі.

Полікристалічний зразок сполуки  $\text{Cu(L)Cl}_2$  було досліджено методом ЕПР-спектроскопії. Форма спектру характерна для моноядерних плоскокватратних комплексів міді ( $g_{\perp}=2,137$ ,  $g_{\parallel}=2,312$ ). В ЕПР-спектрі не спостерігається надтонкого розщеплення, хоча широкі лінії спектру можуть бути результатом взаємодії неспареного електрона металу з ядрами азотів через які йде координація йоном металу молекули ліганду (рис 1б).

Молекулярну будову  $\text{Cu(L)Cl}_2$  було встановлено методом повного рентгено-структурного аналізу (РСА). Координаційне оточення міді в комплексі плоскокватратне, утворене двома атомами хлору та двома атомами азоту піридинового та триазольного циклів ліганду, координова-

ного бідентатно-хелатно з утворенням п'ятичленного метало циклу (рис. 2). Відстані Cu-Cl складають  $2,227(1)$  та  $2,2204(11)$  Å, а кут ClCuCl становить  $-92,74(4)^{\circ}$ . Система зв'язків Cu(1)N(1-4)C(1-7) знаходиться практично в одній площині і їх відхилення від середньокватратної площини не перевищують  $0,033$  Å, дієдральні кути між центральною Cu(1)N(1)N(2)C(5)C(6) площиною та кільцями N(1)C(1-5), N(2-4)C(6)C(7) становлять лише  $1,7$  та  $2,0^{\circ}$  відповідно. Цікавою особливістю даної структури є існування сильного внутрішньо молекулярного водневого зв'язку між воднем триазольного кільця та киснем естерної групи N(3)-H...O(1) (N...O  $2,681(4)$  Å, NHO  $126,6^{\circ}$ ).

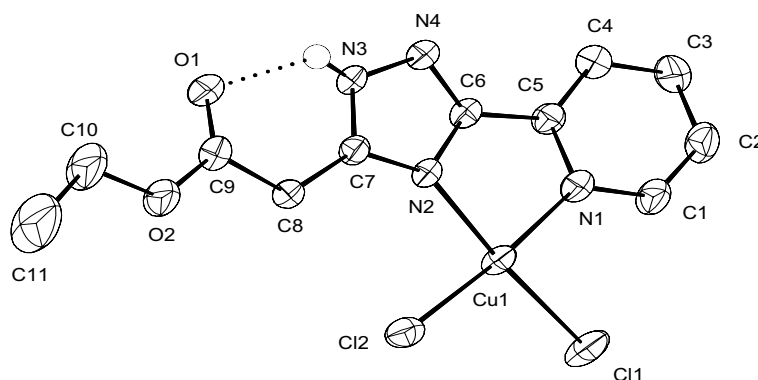


Рис. 2. Молекулярна будова  $\text{Cu(L)Cl}_2$

**Висновки.** Таким чином у роботі синтезовано координаційну сполуку міді на основі етилового ефіру 5-(2-піридил)-1,2,4-триазол- $\alpha$ -ілоцтової кислоти і вивчено її спектральні властивості, а методом РСА встановлено її склад та будову. Показано, що координаційне оточення міді в комплексі плоскокватратне, утворене двома атомами хлору та двома атомами азоту піридинового та триазольного циклів ліганду, координованого бідентатно-хелатно з утворенням п'ятичленного метало циклу.

1. Gaccioli, F., Franchi-Gazzola, R., Lanfranchi, M., Marchio, L., Metta, G., Pellinghelli, A., Tardito, S., Tegoni, M. Synthesis, solution equilibria and antiproliferative activity of copper(II) aminomethyltriazole and aminomethylthioxotriazolone complexes // J. Inorg. Biochem. - 2005. - Vol. 99. - P. 1573 - 1584. 2. Ferrer, S., Ballesteros, R., Sambartolome, A., Gonzalez, M., Alzuet, G., Borrás, J., Liu, M. Syntheses, crystal structures, and oxidative DNA cleavage of some Cu(II) complexes of 5-amino-3-pyridin-2-yl-1,2,4-triazole // J. Inorg. Biochem. 2004. - Vol. 98. - P. 1436 - 1446. 3. Ardizzoia, G. A., Brenna, S., Castelli, F., Galli, S., Marelli, C., Maspero, A. New copper(I) and silver(I) triazolato-complexes: Synthesis, reactivity and catalytic activity in olefin cyclopropanation // J. Organomet. Chem. - 2008. - Vol. 693. - P. 1870 - 1876. 4. Klingele, M.H., Noble, A., Boyd, P., Brooker, S. Synthesis and X-ray crystal structures of some mononuclear and

dinuclear complexes of 4-isobutyl-3,5-di(2-pyridyl)-4H-1,2,4-triazole // Polyhedron - 2007. – Vol. 26. – P. 479 – 485. 5. Klingele, M.H., Brooker, S. The coordination chemistry of 4-substituted 3,5-di(2-pyridyl)-4H-1,2,4-triazoles and related ligands // Coord. Chem. Rev. - 2006. – Vol. 359. – P. 3875 – 3887. 6. Burke, H.M., Gallagher, J.F., Indelli, M.T., Vos, J.G. The synthesis and characterization of Rh(III) complexes with pyridyl triazole

ligands // Inorg. Chim. Acta - 2004. – Vol. 357. – P. 2989 – 3000. 7. Sheldrick, G.M. // SADABS: Program for scaling and correction of area detector data. University of Göttingen, Germany, 1996. 8. Watkin, D.J., Prout, C.K., Carruthers, J.R., Betteridge, P.W. // CRYSTALS Issue 8. Oxford: Chemical Crystallography Laboratory, University of Oxford, 1996.

Надійшла до редколегії 25.04.08

УДК 543.2, 542.61, 543.062, 661.183.1

А. Горбачевський, асп., В. Дорошук, канд. хім. наук, Н. Куцевська, д-р тех. наук

## МІЦЕЛЯРНА ЕКСТРАКЦІЯ ТАЛІЮ У ПРИСУТНОСТІ АЛІФАТИЧНИХ МОНОКАРБОНОВИХ КИСЛОТ ТА АМІНІВ ПРИ ТЕМПЕРАТУРІ ПОМУТНІННЯ

*Вивчено міцелярну екстракцію талію з карбоновими кислотами у фази неіонних ПАР Triton X-100 та Triton X-100 при температурі помутніння. Встановлено оптимальні умови міцелярно-екстракційного вилучення металу. Розроблено методику атомно-абсорбційного визначення талію в природних водах з попереднім міцелярно-екстракційним концентруванням в присутності капринової кислоти та октиламіну.*

*The micellar extraction of thallium with carboxylic acids into phases of non-ionic surfactant Triton X-100 and Triton X-114 at cloud point temperature was investigated. The optimum conditions of micellar extraction of metal ion were established. The procedure of atomic-absorption determination of thallium in the natural water after micellar extraction preconcentrating was elaborated.*

**Вступ.** Талій відноситься до групи найбільш токсичних антропогенних забруднювачів навколишнього середовища. Іони талію вражають нервову систему людини, шлунково-кишковий тракт, нирки [3]. Концентрація талію у природних об'єктах надзвичайно низька, що унеможлиблює його визначення прямими аналітичними методами без попереднього концентрування. В більшості випадків для цього використовується екстракція галогенідних комплексів металу у присутності краун-ефірів, протиіонів органічних барвників та аналітичних реагентів з подальшим спектрофотометричним визначенням [3]. Однак такі підходи не забезпечують належної чутливості гібридних аналітичних методик визначення талію в об'єктах навколишнього середовища.

Додаткові можливості екстракції реалізуються в новому методі концентрування – міцелярній екстракції мікрокомпонентів фазами неіонних поверхнево-активних речовин (НПАР) при температурі помутніння [6,7,9]. Перспективність міцелярно-екстракційного концентрування обумовлена досягненням високих коефіцієнтів абсолютного концентрування при використанні для аналізу невеликих об'ємів проб, можливістю вилучення гідрофобних і гідрофільних субстратів. Крім цього, екстракція фазами неіонних ПАР забезпечує низьку собівартість, простоту і зручність аналітичних методик в порівнянні з екстракцією органічними розчинниками. Міцелярна екстракція добре поєднується зі спектрофотометричним, атомно-абсорбційним, атомно-емісійним, хроматографічними і електрохімічними методами аналізу, що сприяє ефективному застосуванню прийому в гібридних аналітичних методиках [9]. Крім безпосереднього концентрування, раціональна модифікація аналітичних систем поверхнево-активними речовинами може додатково знижувати межу визначення мікроелементів практично всіма відомими методами.

Відсутність даних літератури по міцелярній екстракції талію у поєднанні з необхідністю ефективного концентрування металу при роботі з природними об'єктами створюють передумови для пошуку раціональних міцелярно-екстракційних систем для вилучення металу. Тому метою роботи була розробка методики атомно-абсорбційного визначення талію у природних водах з попереднім міцелярно-екстракційним концентруванням.

**Реагенти й апаратура.** У роботі використовували поліоксietильовані алкілфеноли Triton X-100 та Triton X-114 (Merck). Вибір для міцелярної екстракції препаратів серії Triton був обумовлений їх доброю розчинністю у воді, низьким значенням критичної концентрації міцелоутворення та великою солюбілізаційною ємністю. Крім того, вибрані препарати здатні до більш швидкого, у порівнянні з іншими неіонними ПАР, фор-

мування міцелярних фаз при нагріванні розчинів, компактністю та високою в'язкістю утворюваних фаз НПАР, що дозволяло відокремлювати їх від водного розчину декантацією. Робочі розчини ПАР готували розчиненням точної наважки препаратів у дистильованій воді

У роботі використовували капринову кислоту ("ЧДА") та октиламін (Merck). Розчини реагентів готували розчиненням точної наважки препаратів у водно-міцелярному розчині НПАВ відповідної концентрації. Робочі розчини талію (I) та талію (III) готували розчиненням  $TlNO_3$  та  $Tl_2O_3$  у воді та концентрованої азотної кислоти, відповідно.

Кислотність розчинів контролювали за допомогою рН-метра "рН-340" та іоніміру лабораторного "И-160М" з скляним електродом ЭСЛ-43-07.

**Методика експерименту.** Водні розчини НПАР, що містили всі необхідні компоненти, поміщали у калібровані мірні циліндри об'ємом 10 мл, закріплювали у штативі і занурювали у водяну баню та нагрівали. Температуру розчинів контролювали за допомогою термометрів, занурених у циліндри та безпосередньо у водяну баню. Температуру помутніння реєстрували при появі характерної опалесценції розчинів. Густина міцелярної фази дещо більша за густину води і утворювана фаза НПАР збиралась на дні мірного циліндра. Водну фазу відділяли декантацією, а міцелярну фазу перед проведенням визначення розбавляли дистильованою водою до необхідного об'єму. Розподіл талію у системі вода-фаза НПАР контролювали методом полуменевої атомно-абсорбційної спектроскопії за допомогою спектрометра "Сатурн" при довжині хвилі 276,8 нм. Склад горючої суміші: ацетилен-повітря.

**Результати та їх обговорення.** Карбонові кислоти є класичними комплексоутворювачами при екстракції іонів металів органічними розчинниками. Перспективність використання цих реагентів для екстракційного концентрування обумовлюється їх відносною доступністю і дуже високою, на відміну від хелатоутворюючих реагентів, екстракційною ємністю. Поряд з цим, перевагами карбонових кислот є здатність до регенерації, нетоксичність, високі температури кипіння. Карбонові кислоти та їх суміші з амінами також запропоновані для екстракційного вилучення багатьох металів [2,4,5,8]. Велика загальна гідрофобність у поєднанні з дифільною структурою надає додаткові переваги для таких екстрагентів у міцелярно-екстракційних системах на основі НПАР. Зокрема, у літературі запропоновані методики атомно-абсорбційного визначення купруму, плюмбуму, кобальту, нікелю, цинку та кадмію з попереднім міцелярно-екстракційним концентруванням у вигляді карбоксилатних або амінокислатних комплек-