

Як видно з наведених у табл.1 даних, величини  $T_m$  і, відповідно,  $E_d$   $\alpha_1$  та  $\alpha_2$  форм для різних зразків практично співпадають. Суттєво, однак, змінюється інтенсивність піків, яка різко зменшується для зразків 3 та 4, що попередньо прогрівалися при відносно високих температурах. Прогрів зменшує кількість адсорбційних ділянок для СО за рахунок спікання зразків при відпалі. Оптимально виявилася температура попереднього прогріву – 140 °С.

Для пояснення отриманих результатів були змодельовані активні ділянки у вигляді відповідних кластерів паладію і проведено квантово-хімічні розрахунки взаємодії молекули СО з обраними кластерами. Всі атоми паладію у кластерах були зафіксовані, "заморожені" і знаходилися один від одного на відстані 0,274 нм, яка відповідає кристалохімічним даним для металічного паладію. Молекула СО розміщувалася перпендикулярно до поверхні кластера атомом Карбону до кластера. Відстані між атомами С та О в молекулі СО, а також між Карбоном та відповідними атомами Pd оптимізувалися.

Кластерні моделі будувалися на основі грані {111}, що є базовою для к.г.ц. структури в якій існує металічний паладій. Квантовохімічні розрахунки проводилися методом самоузгодженого поля Хартрі-Фока в базисі "sbkjc" пакетом GAMESS 6.4. Енергія зв'язку СО з кластером обчислювалася як різниця повних енергій системи: кластер + СО при оптимізованій відстані СО – кластер і окремо взятих кластера і молекули СО. Результати розрахунку наведено у табл.2.

Співставлення даних табл.1. і 2 показує, що  $\alpha_1$  та  $\alpha_2$  форми в ТД спектрах можна ідентифікувати, відповідно як дво- та трицентрові форми адсорбції СО на поверхні {111} паладію. Більш слабка, в сенсі меншої величини енергії активації десорбції, одноцентрова форма в наших умовах на металічному паладію не реалізується. Слід зазначити, що ця форма реалізується в системі Pd-Ag, де окремі атоми паладію розміщені в матриці срібла, яке не хемосорбує СО. Згідно з даними роботи [1]  $E_d$  для такої форми дорівнює 100 кДж/моль, що непогано збігається з розрахунковими даними (табл.2).

**Таблиця 2. Результати квантохімічних розрахунків взаємодії молекули СО з кластерами паладію.**

	модель	Кількість атомів Pd у кластері	E, кДж/моль	Відстань C=O, оптимізована, нм
1	Одноцентрова адсорбція: а) СО на автоадсорбованому атомі Pd	10	59	0,1131
2	Одноцентрова адсорбція: б) СО на атомі Pd грані {111}	9	102	0,1133
3	Двоцентрова адсорбція СО, грань {111}	9	159	0,1152
4	Трицентрова адсорбція СО, грань {111}	9	178	0,1159

В роботі [6] методом DFT були розраховані адсорбційні комплекси СО з кластерами паладію для схожих моделей. Результати розрахунку для енергії взаємодії СО з відповідними кластерами такі: одноточкова форма – 131 кДж/моль; двоточкова – 174 кДж/моль; триточкова – 191 кДж/моль. Ці результати непогано збігаються з нашими даними, систематично відрізняючись від них у бік збільшення енергії на 15-20 кДж/моль. Цілоком можливо це проблема методу, бо DFT дає гарну оптимізацію геометрії, але не завжди настільки гарну точність в сенсі енергії.

Аналізуючи наведені у табл.2 оптимізовані відстані Карбон - Оксиген в оптимізованих молекулах СО і порівнюючи їх з  $r_{C=O} = 0,1126$  нм для вільної молекули СО, приходимо до висновку, що  $r_{CO}$  зменшується по мірі зростання міцності зв'язку адсорбованого СО з кластером, тобто зв'язок C=O при цьому дещо дестабілізується. Цей результат добре узгоджується з даними ІЧ спектроскопії [4,5], згідно з якими відбувається зменшення частоти коливаний (дестабілізація) C=O зв'язку при переході від одноточкової (2000-2100  $cm^{-1}$ ) до дво-

точкової (1900-2000  $cm^{-1}$ ) і далі до триточкової (1800-1900  $cm^{-1}$ ) форм адсорбції СО.

Таким чином, можливе застосування такого квантово-хімічного моделювання до розрахунку енергії активації десорбції. Теоретичні данні гарно співпадають з експериментальними. За звичайних умов на поверхні металічного паладію СО адсорбується в двох формах: двоточкової та триточкової.

1. Гончарук, В.В., Качалов, Г.Л., Ковтун, Г.А., Рудаков, Е.С., Яцимирский, В.К. Катализ. Механизмы гомогенного и гетерогенного катализа, кластерные подходы. – К.: Наукова думка, 2002. – 541 с. 2. Крылов, О.В. гетерогенный катализ. – М: Академкнига, 2004.- 679 с. 3. Cvetanovic, R.J., Amenomiya, Y.A. Temperature programmed desorption technique for investigation of practical catalysis // Catalysis Reviews. - 1972. - 6. - P. 21-49. 4. Hofman, F.M. Infrared reflection-adsorption spectroscopy of adsorbed molecules // Surf.Sci.Rep. - 1983. –Vol. 3. - P. 107-192. 5. Kato Hiroyuki, Yoshinobu Jun, Kawai Maki. Determination of six types of vibrational mode for bridge CO on Pd (110) // Surf. Sci. - 1999. – Vol. 427-428. - P. 69-73. 6. Loffreda, D., Simon, D., Sautet, P. Dependence of stretching frequency on surface coverage and adsorbate - adsorbate interactions: a density – functional theory approach of CO on Pd (111) // Surf.Sci. - 1999. – Vol. 425. - P. 68-80.

Надійшла до редколегії 15.02.08

УДК 546.74: 538

Л. Пенкова, інженер, В. Павленко, канд. хім. наук, І. Фрицький, д-р хім. наук.

## СИНТЕЗ, КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА ТА МАГНІТНІ ВЛАСТИВОСТІ БІАДЕРНОГО КОМПЛЕКСУ НІКЕЛЮ(II) З 3-[(1E)-N-ГІДРОКСИЕТАНІМІДОІЛ]-4-МЕТИЛ-1H-ПІРАЗОЛ-5-КАРБОНОВОЮ КИСЛОТОЮ

На основі нового піразолатного ліганду 3-[(1E)-N-гідроксиетанімідоіл]-4-метил-1H-піразол-5-карбонової кислоти (PzOxCA) було синтезовано комплекс  $[Ni_2(PzOxCA-2H)_2(Py)_4] \cdot 2H_2O$ , його кристалічна структура була досліджена методом рентгеноструктурного аналізу. Вимірювання магнітної сприйнятливості у температурному інтервалі 1.8 – 300 K засвідчило наявність антиферромагнітної обмінної взаємодії між іонами нікелю(II) ( $J = -15,23 \text{ cm}^{-1}$ ).

The complex  $[Ni_2(PzOxCA-2H)_2(Py)_4] \cdot 2H_2O$  based on novel pyrazolate ligand 3-[(1E)-N-hydroxyethanimidoyl]-4-methyl-1H-pyrazole-5-carboxylic acid (PzOxCA) has been synthesized and its crystal structure has been determined by X-ray single crystal analysis. Magnetic susceptibility measurements in the temperature range 1.8 – 300 K revealed antiferromagnetic exchange coupling between nickel(II) ions ( $J = -15,23 \text{ cm}^{-1}$ ).

**Вступ.** Одним з найбільш перспективних напрямків розвитку сучасного матеріалознавства є одержання нових матеріалів з наперед заданими магнітними влас-

тностями [7]. У даному контексті пріоритетними системами є металокомплекси на основі місткових лігандів, наприклад, депротонованих піразолатних лігандів.

© Пенкова Л., Павленко В., Фрицький І., 2008

мейером зі співробітниками було синтезовано серію біадерних піразолатних комплексів Ni(II) з відстанню метал–метал 3,6 – 4,5 Å як прекурсорів нанорозмірних молекулярних магнетиків [8]. Дане повідомлення присвячене синтезу та всебічному дослідженню властивостей комплексу нікелю(II) на основі нового ліганду хелатно-місткового типу – похідного 1Н-піразолу, в якому присутні сильно електроноакцепторні донорні групи (карбоксільна та оксимна) у 3- та 5- положеннях гетероциклу.

**Об'єкти та методи дослідження.** При синтезі ліганду використовували ацетилацетон, тозилхлорид, триізопропіламін фірми "Aldrich", азид натрію, гідрокарбонат натрію, гідроксид натрію, гідрохлорид гідроксиламіну, концентрований водний розчин аміаку, соляну та оцтову кислоти, кваліфікації "ч" або "чда". Розчинники фірми "Fluka" використовували без додаткової очистки. При синтезі комплексної сполуки як вихідні речовини використовували Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, кваліфікації "чда" та піридин ("ч.д.а.").

**Елементний аналіз.** Аналіз на вміст вуглецю, азоту та водню проводили з використанням аналізатору Perkin-Elmer 2400 CHN шляхом спалювання наважки зразка в струмі чистого кисню при температурі 1080 °C з наступним хроматографуванням отриманих газоподібних CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O і N<sub>2</sub> в струмені гелію. Синтезовані сполуки аналізували на вміст нікелю методом атомно-абсорбційної спектроскопії.

**Мас-спектрометрія.** Мас-спектри електронного удару (EI) записували на приладі Finnigan TSQ 700.

**Елементарна спектроскопія.** Спектри дифузного відбиття (СДВ) полікристалічних зразків в УФ та видимому діапазоні були записані на спектрометрі Varian 5000 та Sperecord M40. Інтенсивність вимірювали відносно MgO [4].

**ЯМР-спектроскопія.** Спектри ЯМР на ядрах <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C та <sup>31</sup>P при їх природному вмісті реєстрували при 293 К на імпульсному радіоспектрометрі Bruker AC-400 (<sup>1</sup>H: 400.13 МГц, <sup>13</sup>C: 75.43 МГц). Для запису спектрів використовували розчини сполук в DMSO-d<sub>6</sub>, внутрішній стандарт – ТМС. Хімічні зсуви вимірювали в шкалі δ.

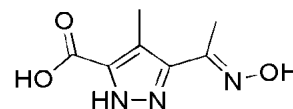
**ІЧ-спектроскопія.** ІЧ-спектри одержаних сполук записували на спектрометрах Perkin-Elmer 180 (200–4000 см<sup>-1</sup>) та UR-20 в області 4000–400 см<sup>-1</sup> у таблетках КВг. Віднесення коливальних частот виконувалось на основі загальноприйнятих довідників [3; 5; 1], а також порівнянням одержаних спектрів зі спектрами еталонних зразків або споріднених сполук [9].

**Кріомагнетохімічні вимірювання.** Магнітну сприйнятливості дрібнокристалічних зразків вимірювали в інтервалі температур 1,7–300 К на автоматичному магнетометрі Quantum Design MPMS-5 SQUID при напруженості зовнішнього поля 0,2 та 0,5 Т з градієнтом 10 Т·м<sup>-1</sup>. Точність вимірювання температури складала ±0,1 К, магнітної сприйнятливості ±1·10<sup>-7</sup> см<sup>3</sup>·г<sup>-1</sup>. Перед вимірюванням зразки ретельно розтирали у порошок. При перерахунку масових на молярні сприйнятливості враховували поправки на діамagnetизм (константи Паскаля [7]) та температурно-незалежний парамагнетизм іонів 3d-металів.

**Рентгеноструктурний аналіз (РСТА).** Рентгеноструктурний аналіз проводили на автоматичному дифрактометрі Kappa CCD AD4 методом ψ-сканування на MoK<sub>α</sub>-випромінюванні при температурі 120 К. Структури були розшифровані прямим методом з використанням програми SHELXS-97 [11] і уточнені в анізотропному наближенні для неводневих атомів за допомогою програми SHELXL-97 [12].

**Результати та їх обговорення.** Синтез 3-[(1E)-N-гідроксиетанімідоіл]-4-метил-1H-піразол-5-карбонової кислоти (PzOxCA): 3-Ацетил-4-метил-1H-піразол-5-

карбонову кислоту [10] (3 г, 0,018 моль), NH<sub>2</sub>OH·HCl (1,86 г, 0,027 моль), CH<sub>3</sub>COONa (2,80 г, 0,027 моль) розчиняли у воді (50 мл). Отриманий розчин перемішували протягом двох годин, а потім доводили до pH ≈ 4 соляною кислотою до початку випадання білого осаду. Отриманий продукт залишали на холоді на 10-12 годин. Після цього осад відфільтровували та сушили у вакуумі (схема 1). Вихід – 67 %. T<sub>тон.</sub> = 220 °C. Елементний аналіз: знайдено(%) С 45,23; Н 5,36; N 22,44; розраховано(%) С 45,90; Н 4,95; N 22,94. EI-MS: m/z (%): 182 [M–H]<sup>+</sup>, 75 %. ІЧ (см<sup>-1</sup>): δ<sub>CH<sub>3</sub>напл.</sub> 780, 970, 1000; δ<sub>CH<sub>2</sub>пл.</sub> 1100, 1180; ν<sub>NO</sub> 1005; δ<sub>CH<sub>3</sub></sub> 1260; δ<sub>OH</sub> 1400; ν<sub>CN</sub> 1690; ν<sub>CO</sub> 1590. <sup>1</sup>H ЯМР (500 МГц, DMSO-d<sub>6</sub>): δ = 2.13 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.34 (s, 3H, CH<sub>3</sub>Pz), 11.08 (br, 1H, NOH). <sup>13</sup>C ЯМР (500 МГц, DMSO-d<sub>6</sub>): δ = 29.9 (CH<sub>3</sub>Pz); 30.6 (CH<sub>3</sub>кет.); 121.1; 125.6; 129.2 (3C<sub>Pz</sub>).



Ліганд 3-[(1E)-N-гідроксиетанімідоіл]-4-метил-1H-піразол-5-карбонової кислоти (PzOxCA).

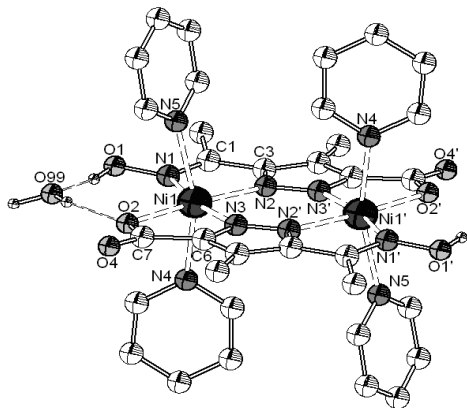
**Синтез [Ni<sub>2</sub>(PzOxCA-2H)<sub>2</sub>(Py)<sub>4</sub>]·2H<sub>2</sub>O:** до розчину 0,25 ммоль (0,0458 г) PzOxCA в 2,5 мл ДМФА додавали розчин 0,25 ммоль (0,0457 г) гексагідрату нітрату нікелю(II) в 2,5 мл води і перемішували протягом п'яти хвилин. Утворений зелений розчин фільтрували, після чого залишали кристалізуватися із пари піридину при кімнатній температурі. Через два дні утворювалися кристали фіолетового кольору, які відфільтровували, промивали ацетоном і висушували. Кристали не розчинні у воді чи жодному з використаних органічних розчинників. Вихід 92 %. – Аналіз: знайдено (%) С 39,22; Н 3,36; N 19,49; Ni 14,13; розраховано (%) С 39,75; Н 3,81; N 19,87; Ni 13,88.

При стоянні на повітрі кристали втрачають молекули піридину, перетворюючись на жовтий порошок. Координація оксимної групи ліганду через атом нітрогену в даній сполуці була встановлена ІЧ-спектроскопічно за зсувом смуг поглинання при 1653 (ν<sub>C=N</sub>) в низькочастотну та 1022 см<sup>-1</sup> (ν<sub>N=O</sub>) в високочастотну область (ν=37, 17 см<sup>-1</sup>, відповідно) у порівнянні зі спектром вільного ліганду. Смуга при 1577 см<sup>-1</sup> може бути віднесена до валентних коливань ν<sub>asCOO</sub><sup>-</sup> координованої карбоксільної групи. Плоскоквадратне оточення атомів нікелю було підтверджене положенням смуг поглинання в СДВ (ν<sub>1</sub> смуга при 23200 см<sup>-1</sup>; друга більш інтенсивна смуга (ν<sub>2</sub>), яка обумовлена переносом заряду, проявляється при 27000 см<sup>-1</sup>) [11].

Згідно з результатами РСТА, кристали [Ni<sub>2</sub>(PzOxCA-2H)<sub>2</sub>(Py)<sub>4</sub>]·2H<sub>2</sub>O складаються з біадерних нейтральних комплексних молекул [Ni<sub>2</sub>(PzOxCA-2H)<sub>2</sub>(Py)<sub>4</sub>] та сольватних молекул води. Вибрані довжини зв'язків та величини валентних кутів наведені в таблиці. Комплексна частка є центросиметричним димером, причому центр інверсії знаходиться на середині відрізка, що з'єднує два атоми нікелю(II) (мал.). Відстань Ni(1)⋯Ni(1') (1,5–x, 0,5–y, 1–z) складає 4,065 Å. Комплексна частка містить два залишки двічі депротонованих лігандів і два йони нікелю(II), що умовно лежать в одній площині. Слід зазначити, що сполука утворюється у слабколузному середовищі, тому депротонуються тільки атом нітрогену піразольного кільця та карбоксільна група, в той час як оксимна група залишається протонованою.

Атоми нікелю(II) координовані трьома атомами нітрогену PzOxCA (два з яких належать піразольним кільцям двох різних лігандів [Ni–N = 2,005(4) – 2,021(4) Å], а третій – оксимній групі першого ліганду [Ni–N =

2,188(4) Å]) та атомом кисню карбоксильної групи другого ліганду [Ni–O = 2,124(3) Å]. До викривленої октаедричної координації атомів нікелю доповнюють два атоми нітрогену піридинових кілець [Ni–N = 2,103(4)–2,183(3) Å].



Мал. Будова комплексної часточки в структурі [Ni<sub>2</sub>(PzOxCA-2H)<sub>2</sub>Py<sub>4</sub>]·2H<sub>2</sub>O.

Центральний атом утворює з лігандами, розташованими у транс-положенні по відношенню один до одного,

два п'ятичленні хелатні цикли: перший – у випадку координації через атом кисню карбоксильної групи [Ni(1)–O(2)–C(7)–C(6)–N(3)], другий – у випадку координації через атом нітрогену оксимної групи [Ni(1)–N(1)–C(1)–C(3)–N(2)]. За рахунок місткової функції піразольних кілець лігандів у комплексі утворюється шести-членний біметальний цикл за участю двох атомів нікелю(II) та чотирьох піразольних атомів нітрогену.

Плоска структура комплексу стабілізована водневими зв'язками за участю молекули води між атомами кисню карбоксильної групи першого ліганду [O(99)–H(99A) 0,84 Å, H(99A)⋯O(2) 1,82 Å, O(99)–H(99A)⋯O(2) 2,644(2) Å, 167,2°] та гідроксилом оксимної групи другого [O(1)–H(10) 0,92 Å, H(10)⋯O(99) 1,91 Å, O(1)–H(10)⋯O(99) 2,750(2) Å, 150,7°], завдяки чому утворюється семичленний псевдохелатний цикл [Ni(1)–O(2)–H(99O)–O(99)–H(10)–O(1)–N(1)]. За літературними даними для карбонових кислот d(O–H⋯O) = 2,63–3,20 Å, для оксимів d(O–H⋯O) = 2,58–3,20 Å [2], що узгоджується з одержаними величинами. Таким чином, можна вважати, що комплекс складається з дев'яти конденсованих і двох семичленних псевдохелатних. Слід зазначити, що атоми нікелю(II) майже не виходять із середньоквадратичної площини комплексу.

Таблиця

Довжини зв'язків (Å) та валентні кути (°) у структурі [Ni<sub>2</sub>(PzOxCA-2H)<sub>2</sub>Py<sub>4</sub>]·2H<sub>2</sub>O

Ni(1)–O(2)	2,124(3)	Ni(1)–N(5)	2,103(4)
Ni(1)–N(1)	2,188(4)	Ni(1)⋯Ni(1')	4,114
Ni(1)–N(2)	2,005(4)	O(3)–N(5)	1,395(2)
Ni(1)–N(3)	2,021(4)	N(3)–N(4)	4,065(2)
Ni(1)–N(4)	2,183(3)		
O(2)–Ni(1)–N(1)	113,21(14)	N(1)–Ni(1)–N(5)	87,67(15)
O(2)–Ni(1)–N(2)	171,63(14)	N(2)–Ni(1)–N(3)	94,29(15)
O(2)–Ni(1)–N(3)	77,35(14)	N(2)–Ni(1)–N(4)	94,38(16)
O(2)–Ni(1)–N(4)	87,03(17)	N(2)–Ni(1)–N(5)	93,89(16)
O(2)–Ni(1)–N(5)	86,28(15)	N(3)–Ni(1)–N(4)	96,68(15)
N(1)–Ni(1)–N(2)	75,15(15)	N(3)–Ni(1)–N(5)	92,99(15)
N(1)–Ni(1)–N(3)	169,44(15)	N(4)–Ni(1)–N(5)	166,75(15)
N(1)–Ni(1)–N(4)	84,48(15)		

Операції симетрії для еквівалентних атомів: –x+3/2, –y+1/2, –z+1.

Для комплексу дослідження температурної залежності магнітної сприйнятливості ( $\chi_M$ ) було проведено в діапазоні температур 1,7 – 300 К. графік залежності ефективного магнітного моменту від температури наведено на рис. При кімнатній температурі значення ефективного магнітного моменту становить 4,07 М.Б., що знаходиться у відповідності із розрахованим для двох іонів нікелю(II), що не взаємодіють (3,80 М.Б.). При зниженні температури до 85 К  $\mu_{\text{еф}}$  повільно спадає до 3,47 М.Б., і при температурах нижче 75 К зменшується більш різко, досягаючи величини 0,47 М.Б. при 2 К, що свідчить про наявність антиферромагнітного обміну між металічними центрами.

Експериментальні дані були апроксимовані, використовуючи процедуру наближення згідно спін-гамільтоніану Гейзенберга-Дірака-ван-Флека для ізотропних обмінних взаємодій та Зееманівського розщеплення (рівняння 1) [7].

$$\hat{H} = -2J_1 \hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2 + g\mu_B(\hat{S}_1 + \hat{S}_2)V \quad (1)$$

Внесок парамагнітних домішок ( $\rho$ ) зі спіном  $S = N/2$  та температурно-незалежний парамагнетизм (TIP) було включено згідно рівнянню 2.

$$\chi = (1 - \rho) \chi + \rho \chi_{\text{mono}} + \text{TIP} \quad (2)$$

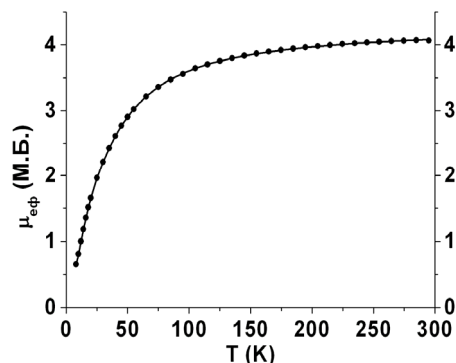


Рис. Температурна залежність ефективного магнітного моменту для комплексу (на два йони нікелю) для експериментальних та розрахованих даних при 5000 Гс. Експериментальні точки – •, розраховані величини представлені суцільною лінією.

Найкраще узгодження експериментальних та розрахованих даних було досягнуто для  $J = -15,23 \text{ см}^{-1}$ ,  $g = 2,175$ ,  $\rho = 3,9 \%$  та  $R = 4,36 \cdot 10^{-3}$ . Значення обмінного параметру  $J$  близьке до одержаних для інших динікелевих(II) комплексів з піразольними містками [6].

**Висновок.** Розроблено методику синтезу та виділено біядерний комплекс нікелю(II) з новим піразолатним лігандом. На основі фізико-хімічних та спектральних досліджень встановлено склад комплексу та спосіб координації ліганду, методом рентгеноструктурного аналізу визначено будову координаційної сполуки. Показано, що комплекс має молекулярну будову з плоскочватратним оточенням центральних атомів лігандами, які утворюють з металом п'яти- та шестичленні хелатні цикли; оксимна група координується через атом нітрогену. Дослідження криомагнітної поведінки біядерного комплексу в інтервалі температур 1,7–300 К засвідчило присутність сильного антиферромагнітного обміну між іонами металів, що обумовлено ефективною передачею взаємодії по механізму надобміну через місткові оксимні групи та  $\pi$ -орбітальні системи піразольних кілець.

УДК : 543.4:543.544

А. Моторіна, асп., О. Наджафова, канд. хім. наук, М. Мазьєр, наук. співроб.

### СОРБЦІЯ ФОСФОРОВІСНИХ ПОХІДНИХ ЦІАНИНОВИХ БАРВНИКІВ ПЛІВКОВИМИ ПОКРИТТЯМИ НА ОСНОВІ ДІОКСИДУ СІЛІЦІЮ ТА КАТІОНООБМІННИХ ПОЛІЕЛЕКТРОЛІТІВ

*Показана можливість модифікації поверхні композитних плівок на основі  $\text{SiO}_2$ , та катіонообмінних поліелектролітів діоксіязофосфокановими похідними ціанінових барвників. Встановлені оптимальні умови іммобілізації барвників та продемонстрована перспективність подальшого застосування модифікованих плівок для сорбційно-люмінесцентного визначення іонів лужно-земельних металів на прикладі Кальцію.*

*It was demonstrated the possibility of modification of the composite films based on silica and cation-exchange polyelectrolytes with dioxyazophosphocane derivatives of cyanine dyes. Optimal conditions of the dyes immobilization were found. The modified films were shown to be perspective for sorption-luminescent determination of alkaline-earth metal ions i.e. Calcium.*

**Вступ.** Розробка чутливих елементів хімічних сенсорів для визначення іонів біологічно-активних металів *in-vivo*, зокрема Кальцію на рівні  $10^{-6}$  –  $10^{-7}$  моль/л, є важливим науковим завданням, оскільки зміна концентрації внутрішньоклітинного вільного  $\text{Ca}^{2+}$ , як первинного меседжеру, є сигналом для активації або інгібування ферментів, що у свою чергу регулюють метаболізм, скорочувальну та секреторну активності, клітинний ріст [1, с. 296]. Одними з реагентів, що застосовуються в люмінесцентних сенсорах для визначення даного елемента є флуоресцентні іонофори [8, 5]. Втім, недостатня чутливість одних [5] та висока ціна інших принципово звужують коло реагентів, що можуть бути використані для визначення іонів Кальцію на необхідному рівні концентрацій. Флуоресцентні органічні барвники ціанінового ряду відіграють на сьогоднішній день значну роль у розробці чутливих елементів оптичних сенсорів та фотосенсибілізаторів [6]. Нещодавно синтезовані похідні ціанінових барвників, що містять діоксіязофосфоканові та алкілкарбоксільні угруповання були запропоновані для люмінесцентного визначення  $\text{Ca}^{2+}$  у розчинах. Дані реагенти вигідно поєднують високі квантові виходи люмінісценції за рахунок жорсткого каркасу молекули барвника та досить міцне зв'язування з іонами металу [10, 11]. Недоліком запропонованого методу є необхідність застосування водно-органічних середовищ.

Альтернативним екобезпечним підходом є проведення реакції на поверхні сорбенту, одержаного за низькотемпературною золь-гель технологією [4]. Дана технологія знаходить широке застосування для синтезу твердих матриць чутливих елементів оптичних сенсорів [8, 7]. Так, зокрема, золь-гель модифіковані плівки та пластини оксиду силіцію з капсульованими молекулами ряду ціанінових барвників були застосовані як лазерні фільтри у нелінійній оптиці [14, 9]. Недоліком застосування ціанінових барвників в сенсорних технологіях є їх

1. Беллами, Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. – М., 1963. 2. Волков, А. Большой химический справочник. – М., 2005. 3. Гордон, А., Форд, Р. Спутник химика. – М., 1976. 4. Ливер, Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений // Под ред. А.Ю.Цивадзе. – М., 1987. 5. Накамото, К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. – М., 1966. 6. Golze, C., Alfonsov, A., Klingeler, R., at al. Tuning the magnetic ground state of a tetranuclear nickel(II) molecular complex by high magnetic fields // Phys. Rev. – 2006. – Vol. 73. – P. 224403–224412. 7. Kahn, O. Molecular Magnetism. – New York, 1994. 8. Meyer, F., Demeshko, S., Leibel, G., at al. Structures and Magnetic Properties of Tetranuclear Nickel(II) Complexes with Unusual  $\mu_3$ -1,1,3 Azido Bridges. // Chem. Eur. J. – 2005. – №11. – P. 1518–1526. 9. Pouchert, Ch.J. The Aldrich Library of FT-IR Spectra. Edition 1 – 3. – Aldrich Chem. Comp. Inc. USA. 1985. 10. Sachse, A., Penkova, L., Noel, G., at al., Efficient Syntheses of Some Versatile 3,5-Bifunctional Pyrazole Building Blocks. // Synthesis. – 2008, in press. 11. Sheldrick, G.M. SHELXS-97, Program for Crystal Structure Solution, University of Göttingen, Germany, 1997. 12. Sheldrick, G.M. SHELXL-97, Program for Crystal Structure Refinement, University of Göttingen, Germany, 1997.

Надійшла до редколегії 10.02.08

низька фотостабільність. Одним зі шляхів підвищення стійкості молекули до окиснення та збереження її хромофорних властивостей є варіювання природи замісників в молекулі ціанінового барвника [9]. Золь-гель технологія дозволяє підвищити стійкість молекул на поверхні шляхом спрямованого синтезу сорбенту, що проявлятиме максимальну спорідненість до адсорбату та міцно утримуватиме його в своїй структурі. Керувати топографією поверхні таких сорбентів, можна шляхом введення структуруючих добавок-темплатів в золь діоксиду силіцію [12, 15, 3]. Раніше нами було показано, що добавки міцелярного розчину неіоногенної поверхнево-активної речовини (НПАР) на основі ефірів сорбітану (Твееп 20) значно покращують сорбційні характеристики, механічну та хімічну стійкість плівок на основі оксиду силіцію. Катіонообмінні властивості таким плівкам надають поліелектроліти – полівінілсульфо кислота (ПВСК) та полістиролсульфо кислота (ПССК) [3].

Метою даної роботи була оптимізація умов одержання плівкових покриттів на основі діоксиду силіцію, за золь-гель технологією у присутності НПАР Твееп 20 та суміші ПВСК і ПССК за сорбцією похідних ціанінових барвників та подальше застосування модифікованих композитних плівок для сорбційно-спектроскопічного визначення іонів Кальцію.

**Об'єкти та методи досліджень.** У роботі використовували: бідистильовану воду; тетраетоксисилан (ТЕОС) "Aldrich"; вихідні розчини  $\text{N,N}'$ -дикарбоксіалкілтіакаробоціанінів з брутто формулою  $\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{N}_2\text{S}_2\text{I}$  (реагент №1) та брутто формулою  $\text{C}_{37}\text{H}_{41}\text{O}_8\text{N}_4\text{S}_2\text{P}_2\text{I}$  (реагент №2), а також їх діоксіязофосфоканові похідні, брутто формула  $\text{C}_{41}\text{H}_{57}\text{O}_8\text{N}_4\text{S}_2\text{P}_2\text{I}$  (реагент №3) [11]. Як поліелектроліти використовували 4 %-ні розчини ПВСК та ПССК "Aldrich" (суміш в об'ємному співвідношенні ПВСК : ПССК = 2 : 1). Як НПАР використовували адукт монолаурата сорбітану Твееп 20 (Merck). Для ство-