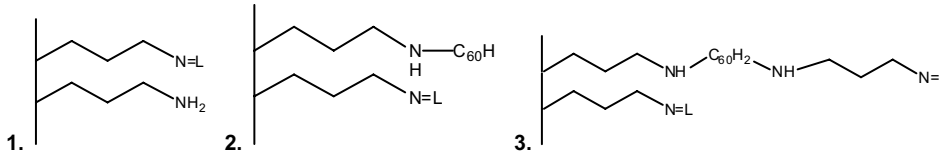


Рис. 3. Відносні значення максимумів люмінесценції для ізофлавоноу залежно від будови системи.



1. Прилуцька С.В., Гринюк І.І., Голуб О.А., Матишевська О.П. Оцінка параметрів цитотоксичності фулеренів C_{60} та C_{60} -вмісних композитів in vitro // Доп. НАН України. – 2006. – № 1. – С. 163-167. 2. Burlaka A., Danko MY., Sidorik Y. Kinetic patterns of the rate of generation and content of oxygen radicals in EPR membranes upon chemical carcinogenesis of liver and breast // DAN. Ukr. – 1994. – Vol. 10. – P. 141. 3. Burlaka A., Sidorik Y., Prylutska S., Matyshevska O., Golub O., Prylutsky Yul., Scharff P. Catalytic system of the reactive oxygen species on the C_{60} fullerene basis // Exp. Oncol. – 2004 – Vol. 26. – P. 326. 4. Didenko G., Dvorshenko D., Golub A. et al.. The modification of cancer vaccine prepared on the base of metabolic

products of B. Subtilis 7025 with the use of sorbents and automacrophages // Experimental Oncology. – 2003. – Vol. 25. – P. 116-118. 5. Golub A., Matyshevska O., Prylutska S., Sysoyev V., Ped L., Kudrenko V., Radchenko E., Prylutsky Yu., Scharff P., Braun T. Fullerenes immobilized at silica surface: topology, structure and bioactivity // J. Mol. Liq. – 2003. – Vol. 105. – P. 141. 6. Prylutska S., Burlaka A., Matyshevska O., Golub A., Potebnya G., Prylutsky Y., Ritter U., Scharff P. Effect of the visible light irradiation of fullerene containing composites on the ROS generation and the viability of tumor cells // Exp. Oncol. – 2006. – Vol. 28. – P. 1.

Надійшла до редколегії 12.09.05

УДК 543.183.5:546.55:546.98

В. Лещенко, асп.,
О. Циганович, асп.,
А. Трохимчук, д-р хім. наук

ВЗАЄМОДІЯ ОЛОВОХЛОРИДНИХ КОМПЛЕКСІВ ПАЛАДІЮ З СИЛІКАГЕЛЯМИ, ЩО МІСТЯТЬ СІРКОВІСНІ ФУНКЦІОНАЛЬНІ ГРУПИ

Досліджено сорбцію оловохлоридних комплексів Pd(II) на силікагелі імпрегнованому полігексаметиленгуанідином та подальшим синтезом на його основі сорбентів, які містять комплексоутворювальні сірковмісні функціональні групи. Показано, що на даних сорбентах можливе кількісне вилучення паладію з розчинів 1–4 М HCl.

The sorption of Pd (II) tin-chloride complexes on silica gel impregnated by polyhexamethyleneguanidine and following synthesis of sorbents' on its basis containing complexing functional groups with sulfur is researched. It is shown, that the palladium quantitative extraction on the given sorbents from 1–4 M HCl solutions is possible.

Вступ. У сучасних технологічних процесах і хімічно-аналізі широко використовуються органополімерні сорбенти, що мають у своєму складі функціональні групи, які здатні до комплексоутворення чи іонного обміну. Поряд з високою сорбційною здатністю і ємністю органополімерних сорбентів у них є ряд недоліків, серед яких низька швидкість устанавлення сорбційної рівноваги, трудність у багатьох випадках кількісної десорбції сорбованих іонів. Це значною мірою обмежує їхнє використання, особливо в аналітичній хімії. Указані недоліки не притаманні хімічно модифікованим кремнеземам [3]. Однак використання їх є обмеженим через досить високу вартість.

В останні роки значна увага приділяється синтезу та використанню сорбентів на основі дисперсних неорганічних носіїв з фіксованими на поверхні органополімерами. За рахунок багаточислової сорбції зв'язок полімеру з поверхнею може не поступатись за міцністю ковалентному зв'язуванню молекул. У роботі [2] нами показано перспективність використання як полімерного модифікатора поверхні кремнезему полігексаметиленгуанідин хлориду (ПГМГХ). Вибір ПГМГХ є не випадковим. По-перше, ПГМГХ – водорозчинний полімер, що істотно полегшує умови синтезу сорбентів на його основі. По-друге, до складу даного полімеру входять гуанідинові групи, що, з одного боку, можуть самі в результаті протонування вступати в реакції іонного об-

міну, а з іншого – вступати в різноманітні хімічні реакції. Це дає можливість синтезувати нові сорбенти з функціональними групами різної хімічної природи.

Для сорбційного концентрування благородних металів найбільш перспективними є сорбенти, що містять у своєму складі комплексоутворювальні сірковмісні групи. Для відділення і концентрування благородних металів широко застосовують хімічно модифіковані силікагелі з прищепленими похідними тіосечовини, зокрема з функціональною N' -аліл- N' -пропілтіосечовиною групою. Для концентрування металів широко використовуються також сорбенти з дітіокарбамінатною функціональною групою. Це стосується як гетероланцюгових полімерних сорбентів, у яких дітіокарбамінатна група входить до складу матриці [5], так і хімічно модифікованих кремнеземів, у яких дітіокарбамінатна група на поверхні вводить шляхом хімічного модифікування [7]. Було цікаво зіставити процеси сорбції на цих сорбентах із силікагелями, що містять дітіокарбамінатні та N' -аліл- N' -пропілтіосечовинні групи, які одержані шляхом імпрегнування поверхні силікагелю ПГМГХ і подальшої взаємодії гуанідинових груп полімеру з сірковуглецем, чи аллілізотіоціанатом.

У попередній роботі [2] нами було розглянуто особливості взаємодії галогенідних комплексів металів з таким сорбентами. У пропонованій роботі представлено

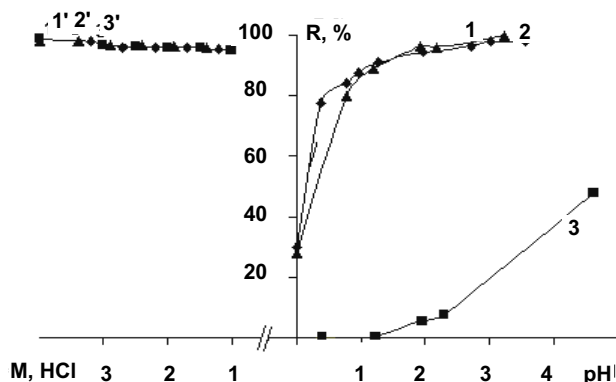


Рис. 1. Залежність сорбції іонів Pd(II) (1, 2, 3) та оловохлоридних комплексів Pd(II) (1', 2', 3') від рН розчинів і концентрації HCl: 1, 1' – АПТМС-СГ, 2, 2' – ДТКС-СГ, 3, 3' – ПГМГС-СГ

Поверхня ПГМГС-СГ у розчині заряджена позитивно, тоді як оловохлоридний комплекс паладію – $[\text{PdCl}_2(\text{SnCl}_3)_2]^{2-}$ є негативно зарядженим [6]. У зв'язку з цим можна припустити, що сорбція проходить за аніоно-обмінним механізмом, про що також свідчить і висока швидкість установа сорбційної рівноваги. Однак із часом на поверхні АПТМС-СГ і ДТКС-СГ відбувається перегрупування лігандів навколо центрального атому Pd(II) в оловохлоридному комплексі. Завдяки тому, що комплекси паладію із сірковмісними лігандами є стійкішими, то, очевидно, відбувається заміщення ліганду $(\text{SnCl}_3)^{1-}$ на сірковмісні. Таким чином паладій ковалентно закріплюється на поверхні досліджуваних сорбентів. Можна припустити, що в процесі сорбції оловохлоридного комплексу паладію на АПТМС-СГ і ДТКС-СГ він

УДК: 543.253:543.9

координується біля NH_3^+ -груп, що входять до складу ПГМГС, а потім "переходить" на сусідні функціональні групи, у складі яких є атоми сірки.

Висновки. Досліджено взаємодію оловохлоридних комплексів паладію з силікагелями, що містять сірковмісні функціональні групи. Визначено оптимальні умови сорбції оловохлоридних комплексів паладію на досліджуваних сорбентах. Показано, що застосування SnCl_2 сприяє кількісному вилученню паладію з розчинів за допомогою розглянутих сорбентів. Установлено, що при сорбції оловохлоридних комплексів паладію на поверхні АПТМС-СГ і ДТКС-СГ відбувається перегрупування з переходом іонів $[\text{PdCl}_2(\text{SnCl}_3)_2]^{2-}$ з аніонообмінних груп ПГМГС фрагмента сорбенту на сірковмісні, що супроводжується його руйнуванням.

1. Гинзбург С.И., Езерская Н.А., Прокофьева И.В. и др. Аналитическая химия платиновых металлов. – М., 1972. 2. Лещенко В.Н., Андрианова Е.Б., Легенчук А.В., Трофимчук А.К. Сравнительное концентрирование металлов сорбентами с серосодержащими функциональными группами, закрепленными на поверхности различными способами // Доп. НАН України. – 2006. – № 12. – С. 54-57. 3. Лисичкин Г.В., Кудрявцев Г.В., Нестеренко П.Н. Химически модифицированные кремнеземы и их применение в неорганическом анализе // Журн. аналит. хим. – 1983. – Т. 38, № 9. – С. 1684-1705. 4. Лосев В.Н., Кудрина Ю.В., Трофимчук А.К. Особенности взаимодействия оловохлоридных комплексов палладия и платины с N-(2,6-диметил-4-метилентрифенилфосфонийхлорид)фенил N-пропилтиомочевинными группами, ковалентно закрепленными на поверхности кремнезема // Журн. неорг. хим. – 2003. – Т. 48, № 6. – С. 923-930. 5. Малофеева Г.И., Петрухин О.М. Хелатообразующие гетероцепные сорбенты на основе аминов различной основности и их применение для концентрирования металлов // Журн. аналит. хим. – 1992. – Т. 47, № 3. – С. 456-465. 6. Шленская В.И., Бирыков А.А., Морякова Л.Н. Спектрофотометрическое исследование условий образования комплексных соединений палладия (II) с хлоридом олова (II) в растворе // Журн. неорг. химии. – 1969. – Т. 14, № 2. – С. 496-501. 7. Donald E. Leyden, G. Howard Luttrell. Preconcentration of trace metals using chelating groups immobilized via silylation // Anal. Chem. – 1975. Vol. 47, № 9. – P. 1612-1618.

Надійшла до редколегії 12.01.07

Т. Рожанчук, асп.,
Є. Мазуренко, студ.,
О. Наджафова, канд. хім. наук

МОДИФІКУВАННЯ ВУГЛЕСИТАЛОВОГО ЕЛЕКТРОДА ПЛІВКОЮ НА ОСНОВІ ОКСИДУ СИЛІЦІУ ТА ГЕМОГЛОБІНУ МЕТОДОМ ЕЛЕКТРООСАДЖЕННЯ

Показано можливість модифікування вуглеситалового електрода тонкою плівкою на основі оксиду силіцію і гемоглобіну методом електроосадження. Установлено оптимальні умови модифікування електрода, за яких утворюється стійке однорідне покриття, а саме: вміст катіонної поверхневої активної речовини та гемоглобіну в золі оксиду силіцію, потенціал і час електроосадження. Гемоглобін, капсульований у плівці, отриманий за даних умов, є електрохімічно та каталітично активним.

It was shown the possibility of modification of carbon electrode with silica and haemoglobin based thin film using method of electrodeposition. The optimal conditions of electrode modification under which stable homogeneous coating was obtained were determined, i.e. concentration of cationic surfactants and haemoglobin in the silica sol, potential and time of electrodeposition. Haemoglobin encapsulated in the film obtained under these conditions was electrochemically and catalytically active.

Вступ. Розробка чутливих елементів безмедіаторних амперметричних біосенсорів третього покоління є одним із актуальних завдань сучасної аналітичної хімії. Перспективним напрямком в цій області є іммобілізація білків на поверхні електродів і подальше їхнє застосування в аналізі [1]. Перевагою використання білків як аналітичних реагентів є їхня селективність і висока чутливість визначення субстратів. Фермент пероксидаза є класичним білком, котрий використовується в біоаналітичній хімії, проте для нього характерні низька стійкість і висока вартість препаратів. Альтернативою пероксидази є інші білки класу гемпротейнів, зокрема гемоглобін

(Hb), який має слабо виражені властивості ферменту в живих організмах, однак виявляє високу пероксидазну активність при закріпленні на поверхні твердих носіїв, зокрема вугільних електродів. Завдяки присутності порфіринового комплексу феруму у складі Hb, білок є електроактивним, з іншого боку, цей білок є стійкішим і доступнішим, ніж пероксидаза, тому все більше застосовується як чутливий елемент біосенсорів [8–10]. Разом з тим, залишається актуальною проблема підвищення чутливості таких сенсорних елементів за рахунок збільшення кількості електроактивних молекул білка на поверхні модифікованих електродів і забезпечення відтворюваності