

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 π -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 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 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 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 μ_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-

рення необхідного рН використовували стандартні фтала- тний (рН 4,01) та боратний (рН 9,18) буфери.

Спектри поглинання та оптичну густину розчинів та композитних плівок, модифікованих барвниками, вимі- рували на спектрофотометрі СФ - 46, кислотність роз- чинів контролювали рН - метром "Иономер И -130"

Методики експерименту. Плівки на основі SiO₂ одержували за золь-гель технологією у присутності Tween 20 та суміші ПВСК і ПССК, застосовуючи кисло- тний гідроліз ТЕОС. Золь наносили на покривні скель- ця, розміром 2,5x2,5 см за процедурою "spin-coating" [4]. Золь на поверхні висушували протягом 10 – 12 год на повітрі і отримували тонкі прозорі плівки (SiO₂-ПЕ), які перед використанням витримували у суміші вода : етанол = 3 : 7 (об'ємні співвідношення) для видалення НПАР та незв'язаного поліелектроліту.

Імобілізацію барвників на SiO₂-ПЕ проводили з во- дних розчинів. Скло з нанесеною плівкою занурювали на 30 - 40 хв у 5 мл 2,5·10⁻⁴ моль/л водного розчину барвника при рН 4 – 9, що створювали відповідними буферами. Далі скло з плівкою виймали, висушували на повітрі та вимірювали його оптичну густину, використо- вуючи як порівняння немодифіковане скло.

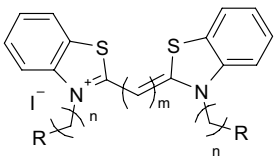
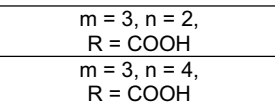
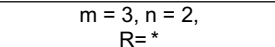
Результати та їх обговорення. Порівняння спек- трів поглинання водних розчинів реагентів №1,2,3 та плівок SiO₂-ПЕ, після контакту з водними розчинами цих реагентів показало, що барвники помітно сорбу-

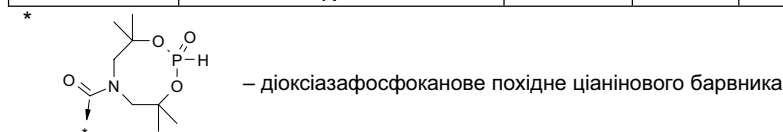
ються плівками, при чому максимуми поглинання барв- ників на поверхні плівок є ідентичними зі спектрами їх розчинів і співпадають з літературними даними (табл.) [11]. Плівки без ПЕ сорбують реагенти у 3 – 5 разів менш інтенсивно, що підтверджує високий вклад іоно- обмінного механізму у сорбцію. Встановлено, що поміт- ний вплив на сорбцію реагентів має кислотність сере- довища. Для реагенту №1 найбільша сорбція спостері- гається в слабо-кислому середовищі при рН 4, а для реагенту №2 в діапазоні рН 4 - 6. Зменшення сорбції при підвищенні рН може бути викликане дисоціацією карбоксильних груп, а внаслідок цього, компенсацією позитивного заряду на атомі Нітрогену ціанінової групи барвника. Також, зменшення сорбції досліджуваних барвників може бути спричинене конформаційними змінами у структурі їх молекул [2, с. 696]. Для реагенту №3 інтенсивна сорбція спостерігалась при рН 6 - 9. Встановлено, що рівновага сорбції реагенту №2 плів- ками SiO₂-ПЕ встановлюється за 35 – 40 хв, а реаген- ту №3 - за 50 – 60 хв.

міцність закріплення реагентів на поверхні переві- рялась за їх вимиванням буферними розчинами в діа- пазоні рН 4 - 9. Для реагентів №1,2 спостерігалось до- статньо інтенсивне вимивання з покриттів SiO₂-ПЕ при всіх досліджуваних значеннях рН, тоді як найбільш міц- но на поверхні утримувався реагент №3 при рН 6.

Таблиця

Деякі характеристики алкілкарбоксильних та діоксіазафосфоканових похідних ціанінових барвників на поверхні SiO₂-ПЕ

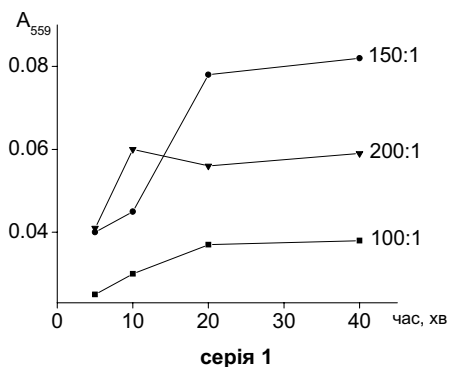
№ реагенту	Формули реагентів	λ _{max} , нм	A _{λmax}	Оптимальне рН _{сор-} бції	Максимальна ємність SiO ₂ -ПЕ, за барвниками, мкмоль/г
1		555	0,060	4	-
2		555	0,065	4-6	4
3		559	0,110	6-9	2,8



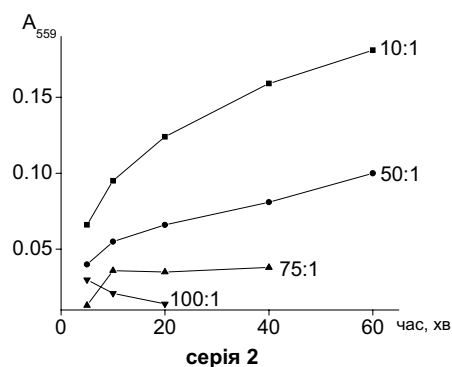
Отже, за результатами проведених досліджень встановлено, що реагент №3 (діоксіазафосфоканове похідне ціанінового барвника) найміцніше закріплюється у плівці. Для даного реагенту були оптимізовані умо- ви синтезу плівок SiO₂-ПЕ з метою досягнення макси- мальної кількості сорбованого барвника та його найміц- нішого закріплення у плівці.

З цією метою було синтезовано дві серії плівок, що відрізнялися вмістом Tween 20 в золі SiO₂ та умовами попередньої підготовки. Плівки SiO₂-ПЕ, що містили від- носно невисокої концентрації Tween 20, молярні співвід- ношення ТЕОС : НПАР = 100 : 1+200 : 1 (серія 1) Плівки, одержані із золю, що містив високої концентрації Tween 20, молярні співвідношення ТЕОС : НПАР = 10 : 1+100 : 1 (серія 2). Оскільки плівки з високим вмістом Tween 20 руйнувались після обробки сумішшю спирт-вода, то для забезпечення стійкості перед видаленням НПАР їх до- датково прогрівали у печі при 70 °С протягом 40 хв. На рис наведено залежність оптичних густин плівок SiO₂-ПЕ від часу контакту з розчином реагенту №3.

На приведеній залежності для зразків серії 2 спо- стерігається зростання інтенсивності забарвлення плі- вок SiO₂-ПЕ після контакту з розчином реагенту №3 при збільшенні концентрації Tween 20 у золі. Це може бути викликане збільшенням питомої площі поверхні синтезованої плівки, а також більшою кількістю молекул НПАР, що залишаються в порах після оброки сумішшю спирт-вода, і проявляють спорідненість до молекул бар- вника [3]. Для плівок цієї серії спостерігається значне вимивання реагенту з поверхні SiO₂-ПЕ після контакту з буферними розчинами. Для зразків, що додатково не прогрівали (серія 1) спостерігається достатньо інтенсив- на сорбція барвника та його незначне вимивання після контакту з дослідженими буферними розчинами. Най- більш інтенсивна сорбція барвника спостерігалась для плівок SiO₂-ПЕ, одержаними з золю при молярному співвідношенні ТЕОС : Tween 20 – 150 : 1, тому покрит- тя даного типу були вибрані як найбільш оптимальні для подальших досліджень.



серія 1

Рис. Залежність оптичної густини плівок SiO₂-ПЕ, від часу контакту з 2,5·10⁻⁴ моль/дм³ водним розчином реагенту №3 (рН 6)

серія 2

Рис. Залежність оптичної густини плівок SiO₂-ПЕ, від часу контакту з 2,5·10⁻⁴ моль/дм³ водним розчином реагенту №3 (рН 6)

Для плівок SiO₂-ПЕ з молярним співвідношенням ТЕОС : Tween 20 = 150 : 1, за оптимальних умов закріплення барвників були отримані ізотерми сорбції алкілкарбоксільних та діоксіазафосфоканових похідних ціанінових барвників (реагенти №2 та 3). Ізотерми сорбції можуть бути віднесені до S₃ – типу, максимальна ємність плівки SiO₂-ПЕ за моношарами досліджених реагентів наведена у таблиці. Ємність плівки SiO₂-ПЕ за реагентом №2 є більшою, ніж за реагентом №3, що можна пояснити суттєвими відмінностями у розмірах молекул барвників – алкілкарбоксільний фрагмент є менш об'ємним за діоксіазафосфокановий. В той же час інтенсивне вимивання реагенту №2 з плівки обмежує його подальше застосування.

Досліджена взаємодія одержаних плівок SiO₂-ПЕ-барвник з іонами Ca²⁺ та іншими лужно-земельними металами. У спектрі поглинання реагенту №3 на поверхні SiO₂-ПЕ після контакту з водним розчином Ca²⁺ при рН 6 спостерігається незначне підвищення оптичної густини та батохромний зсув максимуму на 3 нм, що співпадає з літературними даними для водноацетонітрильних розчинів комплексу даного ціанінового барвника з Кальцієм [10]. Аналогічні зміни в спектрі поглинання барвника на поверхні SiO₂-ПЕ спостерігаються для іонів Mg²⁺ та Ba²⁺. Отже, синтезовані покриття SiO₂-ПЕ-реагент №3 можуть бути використані для визначення Ca²⁺, Mg²⁺ та Ba²⁺. Помітне зростання люмінесценції одержаних плівок після контакту зі зазначеними металами при їх опроміненні ртутною лампою свідчить про перспективність застосування методу люмінесценції для подальших досліджень.

Висновки. Таким чином, були оптимізовані умови синтезу плівок на основі SiO₂, НПАР Tween20 та поліелектролітів-катионообмінників і показана принципова можливість модифікації їх поверхні діоксіазафосфокановим похідним барвника ціанінового класу. Закладено

подальший напрямок застосування модифікованої плівки для сорбційно-спектроскопічного визначення іонів Кальцію та інших лужно-земельних металів.

"Дослідження виконані в рамках МНДО "Франко-Французьке об'єднання в галузі молекулярної Хімії".

1. Березов, Т.Т., Коровкин, Б.Ф. Биологическая химия. – М., 1998. 2. Коган, И.М. Химия красителей. – М., 1956. 3. Наджафова, О. Ю., Дроздова, М. В., Чурилова, И. В. Влияние поверхностно-активных веществ на сорбционные свойства композитных пленок на основе оксида силиция и органического катионообменника, полученных по золь-гель технологии // Укр. хим. журн. - 2007. - Т. 73, №4. - С. 98-102. 4. Brinker, C.I., Scherer, G.W. Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing. – San Diego Academic Press, 1990. 5. Citterio, D., Omagari, M., et al. Chromogenic betaine lariats for highly selective Calcium ion sensing in aqueous environment // Anal. Chem. Acta. - 2004. - Vol. 504. - P. 227-234. 6. Easwaran Arunkumar, Forbes, Ch. C., Smith, B.D. Improving the properties of organic dyes by molecular encapsulation // Eur.J.Org.Chem. - 2005. - P. 4051-4059. 7. Jerónimo, P.C.A., Araújo, A.N., et al. Optical sensors and biosensors based on sol-gel films // Talanta. – 2007, №72. - P. 13-27. 8. Jin, Ji, Rozenweig, Z. Fiber optic pH/Ca²⁺ fluorescence microsensor based on spectral processing of sensing signals // Anal. Chem. Acta - 1999. - Vol. 397. - P. 93-102. 9. Liqiu Wang, Xiaojun Peng, et al. New near-infrared indocyanines and their spectral properties in SiO₂ sol-gel // Dyes And Pigments. – 2004. - №61. - P. 103-107. 10. Mazieres, M. R., Duprant, C., et al. Synthesis and characterization of new phosphonate labeled cyanines // Dyes And Pigments. – 2007. - №74. - P. 404-409. 11. Mazieres, M. R., Wetz, F., et al. New phosphorus podands labeled by a cyanine probe: synthesis and fluorescence enhancement with cation complexation // Dyes And Pigments. – 2003. - №56. - P. 231-238. 12. Raman, N.K., Anderson, M.T., Brinker, C.J. Template-based approaches to the preparation of amorphous, nanoporous silicas // Chem. Mater. - 1996. - Vol. 5. - P. 1682-271. 13. Schulz-Ekloff, G., Wöhrle, D., et al. Chromophores in porous silicas and minerals: preparation and optical properties // Micropor. And Mesopor. Mater. – 2002. - №51. - P. 91-138. 14. Watanabe, T., Zhou, H.S., et al. Synthesis and nonlinear optical susceptibility of cyanine dye J-aggregate doped silica film // J.Of Sol-Gel Science And Technology. - 2000. - Vol. 19, №1-3. - P. 257-261. 15. Williford, R.E., Li, X.S., et al. Mechanical stability of templated mesoporous silica thin films // Micropor. And Mesopor. Mater. – 2005. - №85. - P. 260-266.

Надійшла до редколегії 10.02.08

УДК 541.49 + 536-23

В. Семенака, асп., В. Судавцова, д-р хім. наук, В. Козозей, д-р хім. наук

ТЕРМІЧНА СТІЙКІСТЬ ГЕТЕРОМЕТАЛІЧНОГО КОМПЛЕКСУ [Zn₂Cr₂(NCS)₄(DEA)₂(HDEA)₂]-4DMCO

Досліджено термічну стійкість гетерометалічного комплексу [Zn₂Cr₂(NCS)₄(Dea)₂(HDea)₂]-4DMCO (H₂Dea = діетаноламін, DMCO = диметилсульфоксид) на повітрі та в атмосфері аргону. Показано, що термоліз на повітрі приводить до утворення суміші Cr₂O₃ та ZnCr₂O₄.

The thermal stability of the heterometallic complex [Zn₂Cr₂(NCS)₄(Dea)₂(HDea)₂]-4DMSO (H₂Dea = diethanolamine, DMSO = dimethylsulfoxide) in air and under argon atmosphere was studied. The thermolysis in air was shown to result in the formation of the mixture of Cr₂O₃ and ZnCr₂O₄.

Вступ. Гетерометалічні комплекси (ГМК) все більше привертають увагу своєю поліфункціональністю. Наприклад ГМК [Cu(en)₂ZnCl₄]-DMCO проявляє антифітовірусні [7] та антимікробні [8], а в полімерних компози-

тах – ще й фотопровідні властивості [2]. Раніше було показано, що шляхом термічного розкладу гетерометалічних комплексів перехідних металів можна одержувати високоефективні електрокаталізатори відновлення

© Семенака В., Судавцова В., Козозей В., 2008