

змінюється, а соляна та нітратна кислоти збільшують температуру фазового розшарування. Навпаки, у системі ЦПХ-NaCl температура фазоутворення збільшується із збільшенням рН. У присутності сильних мінеральних кислот (рН=1) температура фазового розшарування зменшується. Отже, температуру формування фази можна ефективно регулювати, змінюючи концентрацію ЦПХ, електроліту та рН. Проте зростання конче-

нтрації КПАР призводить до збільшення об'єму фази, а значить до зменшення коефіцієнту концентрування. З іншого боку, фазове розшарування у розчинах ЦПХ у присутності електроліту відбувається при температурах близьких до кімнатних, що є зручним і не потребує додаткового охолодження системи. Крім того, утворений у системі ЦПХ – NaCl кристалічний осад стійкий при кімнатній температурі.

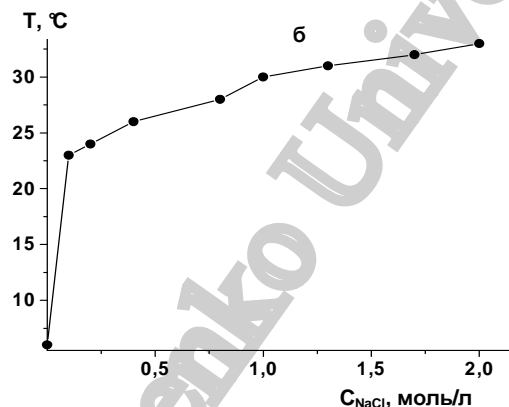
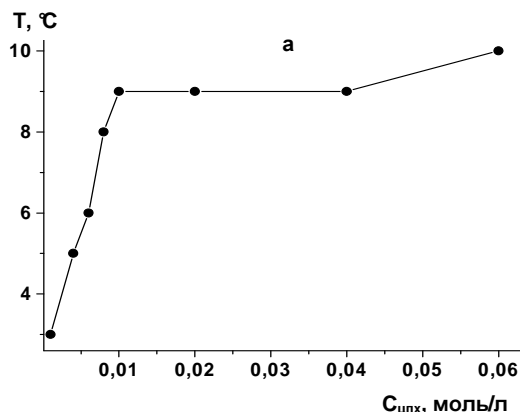


Рис. Вплив концентрації цетилпіридиній хлориду (а) та хлориду натрію (б) на температуру фазоутворення у системі.  $C_{\text{ЦПХ}}=6 \cdot 10^{-3}$  моль/л (б),  $V_0=10$  мл

**Висновок.** Встановлено можливість регулювання температури фазоутворення у розчинах цетилпіридиній хлориду зміною концентраційних умов у системі: із збільшенням концентрації ЦПХ температура фазового розшарування збільшується. У порівнянні з індивідуальними розчинами цетилпіридиній хлориду, добавки електроліту додатково збільшують температуру фазоутворення. Показано вплив природи кислоти на температуру фазоутворення у кислих розчинах. Встановлені параметри фазоутворення та способи їх регулювання показують перспективність використання фаз на основі катіонних ПАР для концентрування лабільних негативно заряджених органічних субстратів.

1. Дегтев М.И., Нечаева Е.М. Экстракция ртути(II) из хлоридных растворов в хлороформ в присутствии антипирина и диантипирилметана // Современные наукоемкие технологии. – 2006. – №7. – С. 26–30. 2. Саввин С.Б., Чернова Р.К., Штыков С. Н. Поверхностно-активные вещества. – М., 1991. 3. Штыков С.Н. Химический анализ в нанореакторах: основные понятия и применение // Журн. аналит. химии. – 2002. – Т. 57, №10. – С. 1018–1028. 4. Chakravorty V., Mohanty I. Liquid-liquid extraction of uranium(VI) with the binary mixture of benzoic acid and cinnamic acid // Indian journal of chemical technology. – 1996. – Vol. 3, №5. – P. 282–284. 5. Evangelos K. P. Cationic surfactant-based polyfluorate salts: Phase

separation and analytical applications in the extraction and preconcentration of ionic species prior to liquid chromatography // J. Chromat. A. – 2005. – Vol. 1066. – P. 19–25. 6. Goto M., Momota A., Ono T. DNA extraction by cationic reverse micelles // J. Chem. Eng. Jpn. – 2004. – Vol. 37, №5. – P. 662–668. 7. Hinze W.L., Quina F.H. Surfactant-mediated cloud point extractions: an environmentally benign alternative separation approach // Ind. Eng. Chem. Res. – 1999. – Vol. 38, №11. – P. 4150–4168. 8. Hinze W.L., Pramauro E.A. Critical review of surfactant-mediated phase separations (cloud point extractions): theory and applications // CRC Crit. Rev. Anal. Chem. – 1993. – Vol. 24, №2. – P. 133–177. 9. Kunanupap O., Scamehorn Jf., Weschayawiwat P. Benzene removal from waste water using aqueous surfactant two-phase extraction with cationic and anionic surfactant mixtures // Chemosphere. – 2008. – Vol. 72, №7. – P. 1043–1048. 10. Lam M.H., Lam P.K., Man B.K., et al. Cloud-point extraction and preconcentration of cyanobacterial toxins (microcystins) from natural waters using a cationic surfactant // Environ. Sci. Technol. – 2002. – Vol. 36, №18. – P. 3985–3990. 11. Lam M.H., Lam P.K., Man B.K., et al. Development of a Cationic Surfactant-Mediated Cloud Point Extraction Technique for the Determination of a Cyanobacterial Hepatotoxin, Nodularin, in Natural Waters // J. Chromat. A. – 2002. – Vol. 959. – P. 103–111. 12. Li Xue-Gang, Liu Fa-Min. Phase separation of the aqueous solution and the surface activity of oxyethylenated cationic-anionic surfactants // Colloids and Surfaces A. – 1995. – Vol. 96, №10. – P.113–119. 13. Sakai T., Tsurubou S. Liquid-liquid extraction of cinchona alkaloids by using some metal complexes of optically pure using acids // Analytical chemical acta. – 1991. – Vol. 248, №2. – P. 501–506.

Надійшла до редколегії 6.11.09

УДК: 54-386+546.562+547.772

Ю. Давиденко, асп., В. Павленко, канд. хім. наук, І. Фрицький, д-р хім. наук, І. Іскендеров, канд. хім. наук

### СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ МОНОЯДЕРНОГО КОМПЛЕКСУ МІДІ(II) З 3,5-ДИМЕТИЛ-1Н-ПІРАЗОЛОМ

Синтезовано моноядерний комплекс міді(II) з продуктом приєднання ціанат йону до 3,5-диметил-1Н-піразолу, досліджено його спектральні властивості. За допомогою РСтА встановлено, що сполука має молекулярну будову. У комплексі два аніони ліганду 3,5-диметилпіразолкарбамінату, що утворився в процесі синтезу, хелатуються до Cu(II) двома атомами азоту, утворюючи плоскоквадратну структуру з транс-розташуванням лігандів.

The product of addition the cyanate ion to the 3,5-dimethyl-1H-pyrazole, the mononuclear complex of copper (II) has been synthesized and characterized by a variety of spectral methods. X-ray single crystal analysis revealed that the compound has molecular structure. In this complex two anions of 3,5-dimethylpyrazolcarbaminate which was formed in the course of the synthesis, are coordinated to the Cu(II) in a bidentate mode via two nitrogen atoms generating square-planar coordination environment with trans-disposition of the ligands.

**Вступ.** Піразолвмісні сполуки представляють собою великий клас лігандів, які широко використовуються в різних областях координаційної, біоорганічної, супрамолекулярної хімії та в молекулярній електроніці, оскільки ме-

талокомплекси на їх основі проявляють специфічні магнітні властивості, використовуються для отримання супрамолекулярних ансамблей, а також є об'єктами для створення моделей активних центрів деяких ферментів [5,6].

Прямий метод синтезу координаційних сполук набуває все більшого поширення у лабораторній практиці, оскільки дозволяє у багатьох випадках одержати сполуки в одну стадію синтезу виходячи безпосередньо з металу або його оксиду. При цьому вдається отримувати не лише вже відомі, але й нові комплекси, що мають цікаві властивості і будову [3]. Перебіг реакцій комплексоутворення відбувається в м'яких умовах і з хорошими виходами металокомплексів, а використання недорогих солей амонію надає цьому методу більш обширного використання.

Враховуючи той факт, що мідь відіграє важливу роль у функціонуванні багатьох ферментів, які каталізують різноманітні окисно-відновні реакції та схильна до утворення багатоядерних сполук з піразолами, синтез яких традиційними методами є складним процесом, нашою метою було дослідити сполуки, що утворюються при взаємодії порошку металічної міді з неводними розчинами солей амонію в присутності 3,5-диметил-1*H*-піразолу.

**Об'єкти й методи дослідження.** Синтез моноядерного комплексу міді(II) складу  $\text{Cu}(\text{DMPZCA})_2$ , де  $\text{DMPZCA}$  – 3,5-диметилпіразолкарбамінат, проводили в плоскодонному реакторі на 100 мл, в який вносили наважку металічної міді (0,64 г; 0,01 моль), ціанат натрію (0,65 г; 0,01 моль) та хлорид амонію (0,535 г; 0,01 моль), додавали наважку 3,5-диметил-1*H*-піразолу (0,96 г; 0,01 моль). Реакційну суміш заливали ацетонітрилом (20 мл) та перемішували на магнітній мішалці при вільному доступі кисню повітря до повного розчинення міді. Отриманий після фільтрування зелений розчин залишали на повітрі. Через 3 доби в розчині утворювалися фіолетові кристали придатні до РСТА. Вихід 65 %.

Мас-спектрометрія. Мас-спектри (MALDI) та (LDI) отримували на мас-спектрометрі Autoflex II (Bruker Daltonics Inc., Німеччина) для позитивних та негативних іонів в масовому діапазоні 0–1000 Да. Зразок розчиняли в диметилформаміді, концентрація розчину 0,1–1 мг/мл. Як матриця (у випадку MALDI) використовувалася 1*M* розчин 2,5-дигідроксобензойної кислоти (DHB) в ацетоні.

ІЧ-спектроскопія. Спектри отримано на спектрометрі UR-20 (400–4000  $\text{cm}^{-1}$ ) в таблетках KBr. Частоти поглинання в ІЧ-спектрах ідентифікувалися на основі загальновідомих довідників [2], а також порівнянням одержаних спектрів зі спектрами еталонних зразків або споріднених сполук.

Комплексонометричне титрування. Синтезована сполука аналізувалася на вміст міді комплексонометричним титруванням з трилоном Б [3]. Отримані результати аналізу є середніми з 2–3 визначень, збіжність одержаних результатів з розрахованими задовільна.

Електронна спектроскопія. Електронні спектри поглинання (ЕСП) ацетонітрильних розчинів та спектри дифузного відбиття (СДВ) для зразка в кристалічному стані записувались на приладі *Specord M40 (Carl Zeiss Jena)* в діапазоні 200–800 нм при температурі 293 К.

Рентгеноструктурний аналіз. Рентгеноструктурний аналіз координаційних сполук проводили на автоматичному дифрактометрі *Bruker AXS CCD Smart 1000* ( $\psi$ -сканування) на  $\text{MoK}_\alpha$ -випромінюванні при кімнатній температурі. Структури були розшифровані прямими методами з використанням програми *SHELXS-97* [7] і уточнені в повноматричному варіанті в анізотропному режимі для

неводних атомів за допомогою програми *SHELXL-97* [8]. Атоми водню було локалізовано об'єктивно з диференціальних Фур'є-синтезів, їх позиційні та ізотропні термальні параметри включалися в подальші стадії уточнення.

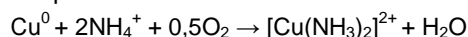
**Результати та їх обговорення.** Попередні висновки щодо складу й будови отриманого комплексу  $\text{Cu}(\text{II})$  було зроблено на основі елементного аналізу, мас-спектрометрії (MALDI) та (LDI), ІЧ- та електронної спектроскопії. В ІЧ-спектрі отриманого комплексу спостерігались чіткі смуги валентних коливань  $\nu(\text{NH})$  в області 3320–390  $\text{cm}^{-1}$ , притаманні вторинним амідогрупам, а в області 1690  $\text{cm}^{-1}$  присутня інтенсивна смуга поглинання, яка може бути віднесена до валентних коливань карбонільної групи. В області потрійних зв'язків 2100–2250  $\text{cm}^{-1}$  валентні коливання  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$  від групи  $\text{NCO}$  не спостерігались, проте досить інтенсивний та гострий пік в області 1340  $\text{cm}^{-1}$  свідчив про наявність коливань  $\nu(\text{C}-\text{N})$ .

Отримані мас-спектри MALDI і лазерної десорбції показали в області позитивних іонів присутність інтенсивної лінії, що відповідає фрагменту досліджуваного комплексу  $[\text{Cu}(\text{DMPZCA} - \text{H}) + \text{Na}^+]^+$  з масою 224 Да.

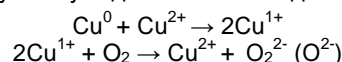
Електронні спектри поглинання ацетонітрильного розчину та електронні спектри дифузного відбиття для кристалічного зразка отриманого комплексу показали присутність смуги поглинання в області 15000–16000  $\text{cm}^{-1}$ , що свідчить про тетрагональне оточення іонів міді(II). Порівняючи положення смуг поглинання та співвідношення інтенсивностей можна зробити висновок про подібність будови координаційної сфери комплексу у кристалічному стані та в ацетонітрильному розчині.

Методом РСТА було встановлено молекулярну будову комплексу  $\text{Cu}(\text{DMPZCA})_2$ , який утворюється внаслідок багатостадійного процесу.

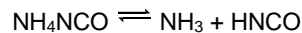
Очевидно, на першому етапі синтезу, взаємодія перебігає за схемами запропонованими у [4] за участі кисню повітря та іонів амонію.



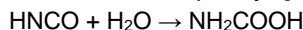
Даний процес зумовлює появу в розчині такої кількості іонів  $\text{Cu}^{2+}$ , яка частково забезпечує одержання кінцевих координаційних сполук, а також процес розчинення нульвалентної міді, через утворення проміжних сполук  $\text{Cu}^{1+}$ . (Про що свідчить прискорення процесу розчинення металічної міді при внесенні до вихідного розчину декількох кристалів солі  $\text{Cu}^{2+}$ ). Одержані сполуки одновалентної міді, окиснюючись киснем повітря, переходять у сполуки двовалентної міді:



Паралельно, за рахунок обмінних реакцій, формується і ціанат амонію, який за даними [10] в ацетонітрильних розчинах піддається аномальній дисоціації:



а утворена ціанатна кислота гідролізує [1],



і продукти гідролізу вступають в реакцію з 3,5-диметил-1*H*-піразолом, утворюючи 3,5-диметилкарбамінову кислоту. Остання з іонами  $\text{Cu}^{2+}$  і формує кінцевий продукт (схема 1).

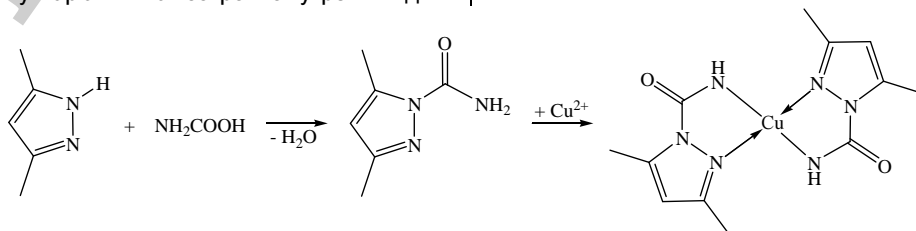


Схема 1. Синтез комплексу  $\text{Cu}(\text{DMPZCA})_2$

Утворений моноядерний комплекс (рис.), будова якого аналогічна [9], складається з майже планарних молекул. Аніон ліганду 3,5-диметилпіразолкарбамінат, що утворився в процесі синтезу (схема 1) хелатується до Cu(II) двома атомами азоту: піразолатним та карбамінатним. Чотири атоми азоту від двох аніонів ліганду координуються навколо атома міді утворюючи плоскоквадратну структуру CuN<sub>4</sub>. При цьому вони розташовані у транс-положенні один по відношенню до іншого. Атоми кисню O(1) і O(2) карбамінової групи не беруть участі у зв'язуванні атомів Cu(II). Відстані Cu – N (карбамінат) дорівнюють 1,923(9) та 1,931(10) Å і є значно коротшими відстаней Cu – N (піразол) (1,998(7) та 2,002(5) Å). Хелатні кути зменшені до 81,31(9)°.

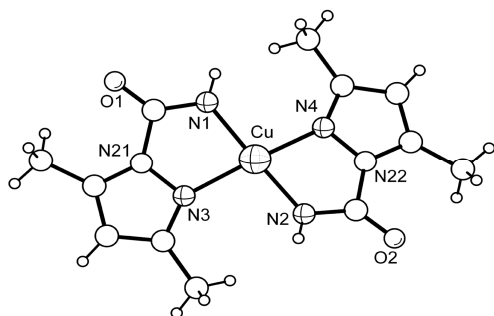


Рис. Молекулярна будова комплексу Cu(DMPZCA)<sub>2</sub>

Кристалографічні дані та геометричні параметри структури подано в таблиці.

**Висновки.** Методом прямого синтезу одержано моноядерний комплекс міді з продуктом приєднання ціанат-іону до 3,5-диметил-1H-піразолу, запропоновано схему утворення комплексу. За допомогою мас-спектрометрії (MALDI) та (LDI) у диметилформамідному розчині зафіксовано наявність фрагменту отриманого комплексу. На підставі ІЧ-, електронної спектроскопії та за даними комплексонометричного титрування було зроблено висновки про склад одержаної сполуки, методом РСТА встановлено її молекулярну будову.

УДК 546.15:543.3.21

А. Трохименко, асп., О. Запорожець, д-р хім. наук, О. Голуб, д-р хім. наук

## СОРБЦІЙНЕ ВИЛУЧЕННЯ ПІНОПОЛІУРЕТАНАМИ ЙОДУ З ВИСОКОМІНЕРАЛІЗОВАНИХ ГЕОТЕРМАЛЬНИХ ВОД КРИМСЬКОГО ПІВОСТРОВА

Описано сорбційне вилучення йоду пінополіуретанами на основі етерів, естерів та їх кополімерів з високомінералізованих геотермальних вод Кримського півострова.

The sorbtiv exception of iodine is described of polyurethan foams on the basis of ethers, esterie and them copolymers from high mineral geothermal waters of the Crimean peninsula.

**Вступ.** Головним джерелом промислового добування йоду є природні мінеральні води, супутні нафтовим і газовим родовищам [2]. Вміст йоду, зокрема, у підземних геотермальних водах Кримського півострова складає 10–120 мг/л, причому у формі йодиду >90–95% [1]. Методи добування йоду залежно від форми, у якій його вилучають з вод, поділяють на дві групи – методи вилучення йодид-іону і методи вилучення елементного йоду. До першої групи методів належать методи добування йоду без зміни його ступеню окиснення, тобто методи вилучення йодиду, наприклад, у формі малорозчинних йодидів купруму, аргентуму і меркурію [4]. З маломінералізованих вод йодид виділяють також за допомогою іонооб-

Таблиця  
Кристалографічні дані довжини зв'язків та валентні кути для Cu(DMPZCA)<sub>2</sub>

Кристалографічні дані	
Молекулярна маса	405.78
Кристалічна решітка	Триклінна
Просторова група	група P 2 <sub>1</sub> /c.
a, Å	8,3508(9)
b, Å	8.6604(8)
c, Å	10,6739(13)
α, °	68.43(1)
β, °	69.26(1)
γ, °	77.49(1)
Z	2
Довжини зв'язків (Å) та валентні кути (°)	
Cu—N2	1.923(9)
Cu—N1	1.931(10)
Cu—N4	1.998(7)
Cu—N3	2.002(5)
N2—Cu—N1	165.12(8)
N2—Cu—N4	81.31(9)
N1—Cu—N4	102.06(8)
N2—Cu—N3	100.29(9)
N1—Cu—N3	81.93(9)
N4—Cu—N3	158.57(8)

1. Голуб А.М., Келер Х., Скопенко В.В. Химия псевдогалогенидов. – Киев: Вища школа, 1981. – 360 с. 2. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. – Москва: Мир, 1991. 3. Пришл П. Комплексоны в химическом анализе. – М.: Иностранная литература, 1960. – 580 с. 4. Скопенко В.В., Козозей В.Н., Гарновський Д.А. Прямой синтез координационных соединений. – Киев: Вентури, 1997. – 175с. 5. Kramer R. Bioinorganic models for the catalytic cooperation of metal ions and functional groups in nucleas and peptidase // Coord. Chem.Rev. – 1999. – Vol.182, №2. – P. 243-261. 6. Meyer F., Ruschewitz U., Schober P. et al. A novel one-dimensional nickel(II) alternating chain from discrete pyrazolate-based dinuclear complexes // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1998. – P. 1181–1186. 7. Sheldrick G.M. SHELXS-97, Program for Crystal Structure Solution. – Göttingen, Germany, 1997. 8. Sheldrick G.M. SHELXS-97, Program for Crystal Structure Refinement. – Göttingen, Germany, 1997. 9. Valach F., Kohout J., Dunaj-Jurco M., et al. Formation of a New Ligand by Addition of 3,5-Dimethylpyrazole to the Cyanate Group in a Copper(II) Complex: Crystal and Molecular Structure of a-Bis(1-carbamoyl-3,5-dimethylpyrazolato)copper(II) and the Physical Properties of Two Isomeric Forms // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1979. – P. 1867–1871. 10. Williams H.E. Cyanogen Compounds. 2nd Ed. London, 1948.

Надійшла до редколегії 20.04.09

мінних смол [5]. Друга група методів включає обов'язкову стадію окиснення йодид-іону до молекулярного йоду, зокрема газуватим хлором після підкислення води. Вилучення молекулярного йоду здійснюють методами адсорбції активованим вугіллям та методом газової екстракції струменем повітря з наступним поглинанням розчиненого сульфату натрію у абсорберах.

Недоліком використання активованого вугілля, серед інших, є швидке зниження його адсорбційної ємності при регенерації, а також великі втрати вугілля на стадіях адсорбції, відмивання і виділення йоду через крихкість вугілля [4]. Альтернативою активованому вугіллю можуть бути пінополіуретани (ППУ). Автором [9] показано, що

© Трохименко А., Запорожець О., Голуб О., 2010