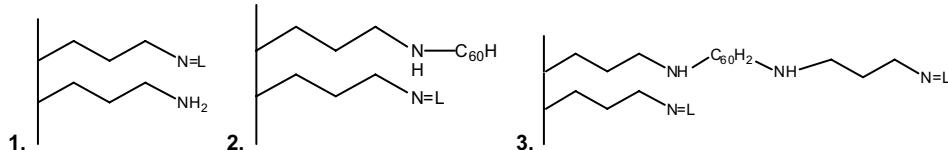


Рис. 3. Відносні значення максимумів люмінесценції для ізофлавону залежно від будови системи.



1. Прилуцька С.В., Гринюк І.І., Голуб О.А., Матищевська О.П. Оцінка параметрів цитотоксичності фуллеренів C₆₀ та C₆₀-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., Prylutskaya S., Matyshewska O., Golub O., Prylutskyy Yu., Scharff P. Catalytic system of the reactive oxygen species on the C₆₀ 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., Matyshewska O., Prylutskaya S., Sysoyev V., Ped L., Kudrenko V., Radchenko E., Prylutskyy Yu., Scharff P., Braun T. Fullerenes immobilized at silica surface: topology, structure and bioactivity // J. Mol. Liq. – 2003. – Vol. 105. – P. 141. 6. Prylutskaya S., Burlaka A., Matyshewska O., Golub A., Potebnya G., Prylutskyy Yu., 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 ОЛОВОХЛОРІДНИХ КОМПЛЕКСІВ ПАЛАДІЮ З СИЛІКАГЕЛЯМИ, ЩО МІСТЯТЬ СІРКОВМІСНІ ФУНКЦІОНАЛЬНІ ГРУПИ

Досліджено сорбцію оловохлоридних комплексів Pd(II) на сілікагелі імпрегнованому полігексаметиленгуанідином та подальшим синтезом на його основі сорбентів, які містять комплексоутворюальні 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 хімічному 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 установлення 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 непорівніх носіїв з фіксованими на поверхні органополімерами. За рахунок багатоцентрової 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 невипадковим. 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 комплексоутворюальні сірковмісні групи. Для відділення і концентрування благородних металів широко застосовують хімічно модифіковані силікаґелі з прищепленими похідними тіосечовини, зокрема з функціональною N'-аліл-N'-пропілтіосечовинною групою. Для концентрування металів широко використовуються також сорбенти з дітіокарбамінатною функціональною групою. Це стосується які гетероланцюгових полімерних сорбентів, у яких дітіокарбамінатна група входить до складу матриці [5], так і хімічно модифікованих кремнеземів, у яких дітіокарбамінатна група на поверхні вводиться шляхом хімічного модифікування [7]. Було цікаво зіставити процеси сорбції на цих сорбентах із силікаґелями, що містять дітіокарбамінатні та N'-аліл-N'-пропілтіосечовинні групи, які одержані шляхом імпрегнування поверхні силікаґелю 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

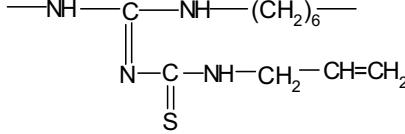
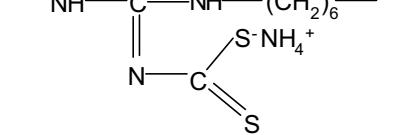
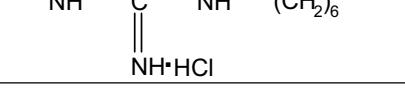
дослідження процесів сорбції оловохлоридних комплексів паладію.

Об'єкт і методи дослідження. Синтез сорбентів описано в роботі [2]. Усі сорбенти були синтезовані на основі силікагелю Silika Gel 60 фірми "Merck" (фракція 0,06–0,16 мм, середній діаметр пор 12 нм, питома поверхня 260 м²/г). Як середовище для синтезу використовували дистильовану воду. Як реагенти брали перегнаний сірковуглець, полігексаметиленгуанідин хлорид

(х.ч.), і алілізотіоціанат фірми "Fluka", що використовувалися без додаткового очищення.

Концентрацію сірковмісних і азотовмісних функціональних груп на поверхні синтезованих сорбентів визначали зворотним титруванням надлишку срібла за методом Фольгарда й методом кислотно-основного титрування відповідно. У табл. 1 наведено скорочені назви досліджуваних сорбентів і концентрації функціональних груп.

Таблиця 1. Характеристики синтезованих сорбентів

Функціонально-активна група	Скорочена назва сорбенту	Концентрація функціональних груп, ммол/г сорбенту	
		S-вмісні	N-вмісні
	АПТМ-СГ	0,43	0,30
	ДТК-СГ	0,46	0,34
	ПГМГ-СГ	0,00	0,15

Стандартний розчин паладію(II) готували розчиненням точної наважки PdCl₂ кваліфікації "Ч" у 2 М розчині HCl. 0,01 М і 1 М розчин SnCl₂ готували за методикою [1].

Розчин смарагдо-зеленого оловохлоридного комплексу паладію з концентрацією 25 мкг/мл готували змішуванням відповідних об'ємів розчину хлориду паладію(II) у 2 М HCl і свіжоприготованого розчину хлориду олова(II) у 2 М HCl при мольному співвідношенні Pd : Sn=1 : 90 [6] і доводили до мітки 2 М HCl. При цьому важливим є порядок зливання реагентів: спочатку розчин паладію, кислота, а потім розчин хлориду олова(II) [1]. Спостерігали утворення відповідного смарагдового комплексу паладію через яскраво-жовту стадію.

Сорбцію оловохлоридних комплексів паладію(II) на сорбентах вивчали в статичному режимі за різних значень pH. Кислотність розчинів контролювали рН-метром-мілівольтметром pH-150M. Повноту сорбції розраховували як різницю між початковою і рівноважною концентрацією металу у водній фазі. Рівноважну концентрацію паладію у водній фазі визначали на атомно-абсорбційному спектрофотометрі "Сатурн-2М" з термічним атомізатором.

Результати та їх обговорення. У водних розчинах утворюється широкий набір комплексів паладію(II) з хлоридом олова(II). Механізм взаємодії хлоридів паладію та олова досить складний і остаточно не з'ясований, утворення тих чи інших комплексів залежить від концентрації компонентів (паладію(II), хлориду олова(II), хлорид-іонів) і кислотності середовища [4]. Дослідження умов утворення комплексних сполук паладію (II) з хлоридом олова(II) у розчинах показало існування як найменше трьох комплексних форм залежно від концентраційних умов. Найцікавішим є смарагдо-зелений оловохлоридний комплекс паладію, що характеризується яскраво вираженим максимумом поглинання при 640 нм (15600 см⁻¹). Він достатньо

стійкий у водних розчинах і використовується в аналітичній практиці для визначення мікрокількостей паладію [1].

Для встановлення механізму сорбції оловохлоридних комплексів паладію на сорбентах із сірковмісними групами і ПГМГ-СГ були вивчені залежності сорбції іонів Pd(II) і його оловохлоридних комплексів від кислотності середовища. Як видно з рис. 1, на АПТМ-СГ і ДТК-СГ, сорбція іонів паладію проходить кількісно в інтервалі pH 2–6. Час установлення сорбційної рівноваги при цьому становить 10–15 хв. При збільшенні концентрації HCl у розчині до значення 1 моль/дм³ і вище сорбція іонів Pd(II) не відбувається. На ПГМГ-СГ паладій сорбується лише на 50 %, а при значеннях pH≤1 із розчину не вилучається. Іони паладію десорбується кількісно протягом 10 хв за допомогою 10 % розчинів тіосечовини.

Інша картина спостерігається при сорбції оловохлоридних комплексів Pd(II). На рис. 1 (криві 1', 2', 3') видно, що ступінь вилучення паладію у вигляді оловохлоридного комплексу в інтервалі кислотності 1–4 М HCl дорівнює 95–98 % на всіх досліджуваних сорбентах. Час установлення сорбційної рівноваги при цьому не перевищує 5 хв. Усі досліджувані сорбенти при цьому набувають яскравого зеленого забарвлення. Це свідчить про іоно-обмінний характер сорбції зі збереженням при цьому структури оловохлоридного комплексу паладію. Однак одержаний сорбат на ПГМГ-СГ з часом зменшує інтенсивність свого забарвлення, яке протягом 3 год повністю зникає. АПТМ-СГ і ДТК-СГ, на відміну від ПГМГ-СГ, не зневарюються, а набувають коричневого забарвлення, характерного для сорбатів хлоридних комплексів паладію на зазначених сорбентах в оптимальних умовах сорбції [2]. Ймовірно, такі зміни забарвлення пов'язані зі зміною складу комплексу на поверхні.

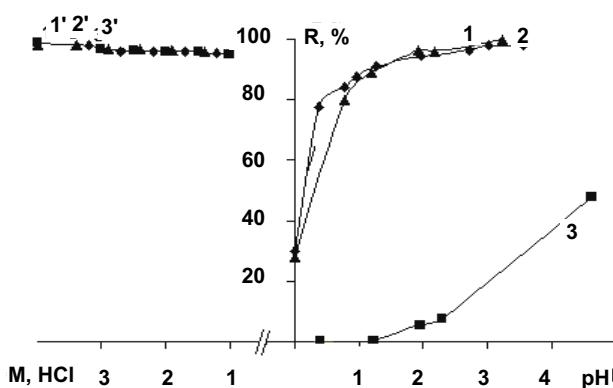


Рис. 1. Залежність сорбції іонів Pd(II) (1, 2, 3) та оловохлоридних комплексів Pd(II) (1', 2', 3') від pH розчинів і концентрації HCl: 1, 1' – АПТМС-СГ, 2, 2' – ДТКС-СГ, 3, 3' – ПГМГ-СГ

Поверхня ПГМГ-СГ у розчині заряджена позитивно, тоді як оловохлоридний комплекс паладію – $[PdCl_2(SnCl_3)_2]^{2-}$ 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 установлення сорбційної рівноваги. Однак із часом на поверхні АПТМ-СГ і ДТК-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 ($SnCl_3$)¹⁻ на сірковмісні. Таким чином паладій ковалентно закріплюється на поверхні досліджуваних сорбентів. Можна припустити, що в процесі сорбції оловохлоридного комплексу паладію на АПТМ-СГ і ДТК-СГ він

УДК: 543.253:543.9

координується біля NH_3^+ -груп, що входять до складу ПГМГХ, 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 розглядуваних сорбентів. Установлено, що при сорбції оловохлоридних комплексів паладію на поверхні АПТМ-СГ і ДТК-СГ відбувається перегрупування з переходом іонів $[\text{PdCl}_2(\text{SnCl}_3)]^2$ з аніонообмінних груп ПГМГ фрагмента сорбенту на сірковмісні, що супроводжується його руйнуванням.

1. Гинзбург С.И., Езерская Н.А., Прокофьевна 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. Посов В.Н., Кудрина Ю.В., Трофимчук А.К. Особенности взаимодействия оловохлоридных комплексов палладия и платины с N-(2,6диметил-4-метилентрифенилfosfonийхлорид)фенил N'-проптилмочевинными группами, ковалентно закрепленными на поверхности кремнезема // Журн. неогр. 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., Бирюков А.А., Морякова Л.Н. Спектрофотометрическое исследование условий образования комплексных соединений палладия (II) с хлоридом опала (II) в растворах// Журн. неогр. 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 СИЛІЦІЮ ТА ГЕМОГЛЮБІНУ 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 поверхнево – 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]. Переяваю 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 вартисть препаратів. Альтернативою пероксидазі є інші білки класу гемпротеїнів, зокрема гемоглобін

(Hb), який має слабко 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