

Інтерпретацію коливних мод проведено згідно літературних даних [8-10]. Коливаннями групи  $\text{PO}_4^{3-}$  відповідають смуги поглинання при 470, 565, 605  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_4$ ), 960  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_1$ ) та в області 1020–1120  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_3$ ). Деформаційним коливанням гідроксильної групи відповідає смуга поглинання при 630  $\text{cm}^{-1}$ , що має найбільшу інтенсивність для зразку з найменшим вмістом карбонату. Це є закономірним, оскільки, як зазначалось вище, зі збільшенням вмісту карбонату у гідроксиапатиті кальцію типу В збільшується кількість вакансій у позиціях гідроксильних груп, та, відповідно, зменшується їх кількість у сполучі. Широка смуга поглинання в області 1600–1700  $\text{cm}^{-1}$  з максимумом при 1640  $\text{cm}^{-1}$  віднесена до коливань адсорбованих молекул води. Коливання карбонатної групи проявляються у двох областях спектру:

850–890  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_2$ ) та 1400–1650  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_3$ ). Ці області зображено у збільшеному масштабі на рис.2. Згідно з літературними даними віднесення смуг поглинання до коливань карбонатної групи у А та В позиціях проводиться наступним чином: коливаннями  $\nu_2$  відповідають смуги поглинання при 878–880  $\text{cm}^{-1}$  (А-тип) та 871–873  $\text{cm}^{-1}$  (В-тип), коливаннями  $\nu_3$  – 1450, 1465, 1500, 1540–1545  $\text{cm}^{-1}$  (А-тип) та 1412, 1420, 1460–1465  $\text{cm}^{-1}$  (В-тип) [9,10]. Відповідно до приведених даних карбонат-аніони у серії зразків займають В-позиції у будові гідроксиапатиту, що є очікуваним згідно умов синтезу. Наведені ІЧ-спектри також демонструють збільшення інтенсивностей коливних мод, що відповідають карбонатній групі при переході до кожного наступного зразку.

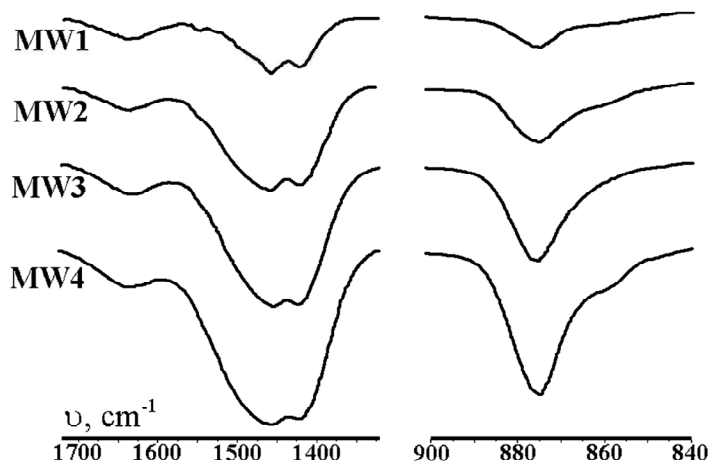


Рис. 2. ІЧ-спектри в області поглинання  $\nu_2$  (850–890  $\text{cm}^{-1}$ ) та  $\nu_3$  (1400–1650  $\text{cm}^{-1}$ ) коливань  $\text{CO}_3^{2-}$ -групи карбонат-вмісних гідроксиапатитів

**Висновки.** Таким чином, проведені дослідження показали, що в умовах мікрохвильового синтезу можна одержати кристалічний карбонат-вмісний гідроксиапатит, що не потребує подальшої термічної обробки з контрольованим вмістом карбонат-аніонів у позиціях фосфат-аніонів.

1. Bonel G. Contribution a l'etude de la carbonation des apatites – Synthèse et étude des propriétés physico-chimiques des apatites carbonatées du type A // Annales de Chimie Fr. – 1972. – Vol. 7. – P. 65–88. 2. Clark D., Sutton W. Microwave processing of materials // Annu Rev. Mater. Sci. – 1996. – Vol. 26. – P. 299–331. 3. Elliot J.C. Structure and chemistry of the apatites and other calcium orthophosphates. – Amsterdam, 1994. 4. LeGeros R. Crystallography studies of the carbonate substitution in the apatite structure // American Solid State Conference – Thesis, New York, 1996. 5. Legros R., Balmain N., Bonel G. Structure and composition of

the mineral phase of periosteal bone // J. Chem. Res. – 1986. – Vol.1. – P. 8–9. 6. Ramesh S., Tan C., Bhadur S., Teng W. Rapid densification of nanocrystalline hydroxyapatite for biomedical application // Ceramics International. – 2007. – Vol. 33. – P. 1363–1367. 7. Rey C., Collins B., Goehl T., Dickson I., Glimcher M. The carbonate environment in bone mineral: a resolution enhanced Fourier transform infrared spectroscopy study // Calcif. Tissue Int. – 1969. – Vol. 45. – P. 157–164. 8. Sopyan I., Mel M., Ramesh S., Khalid K. Porous hydroxyapatite for artificial bone applications // Science and Technology of Advanced Materials. – 2007. – Vol. 8. – P. 116–123. 9. Vignoles M., Bonel G., Holcomb D., Young R. Influence of preparation conditions on the composition of type B carbonated hydroxyapatite and on the localization of the carbonate ions // Calcif. Tissue Int. – 1988. – Vol.43. – P. 33–40. 10. Vignoles M. Contribution a l'étude des apatites carbonatées de type B // Thesis, Toulouse, 1984. 11. Wolff P. Technisch Physische Dienst., Delft, The Netherlands, ICDD Grant-in-Aid.

Надійшла до редколегії 14.04.09

УДК 543.2, 542.61, 611.185.1

М. Щербина, асп., С. Куліченко, канд. хім. наук

## ФАЗИ НА ОСНОВІ ЦЕТИЛПІРИДИНІУ ХЛОРИДУ ДЛЯ ЦІЛЕЙ КОНЦЕНТРУВАННЯ

Розглянуто фазове розшарування у розчинах катіонних поверхнево-активних речовин та можливості використання катіон-активних фаз для цілей концентрування. Досліджено концентраційні залежності температури формування фаз на основі цетилпіридинію хлориду.

Phase separation in solutions of cationic surfactants and possibility of use the cationic phase for preconcentration were considered. The concentration dependences of phase formation temperature of cetylpyridinium chloride were investigated.

**Вступ.** Екстракція органічними розчинниками широко використовується для концентрування мікрокомпонентів [1,4,13]. Одним з недоліком екстракційного концентрування є токсичність органічних розчинників та низькі, у ряді випадків, коефіцієнти абсолютного концентрування. Міцелярна екстракція фазами на основі неіонних поверхнево-

активних речовин (НПАР) є зручною та екобезпечною альтернативою класичній екстракції органічними розчинниками [3,7,8]. Перспективність міцелярно-екстракційного концентрування зумовлена досягненням високих коефіцієнтів абсолютного концентрування, при використанні для аналізу невеликих об'ємів проби, та легкістю сполучення

з різними фізико-хімічними методами аналізу. Проте формування фаз на основі НПАР відбувається, зазвичай, при нагріванні, що обмежує їх застосування для концентрування лабільних та легко гідролізуючих субстратів.

Низькотемпературне міцелярно-екстракційне концентрування мікрокомпонентів фазами на основі катіонних поверхнево-активних речовин (КПАР) дозволяє суттєво розширити асортимент визначуваних речовин. Крім того, можливість регулювання ефективності вилучення субстрату за рахунок його гідрофобно-гідрофільних властивостей та електростатичних взаємодій у системі дозволяє підвищити селективність концентрування мікрокомпонентів.

Формування катіонних міцелярних фаз відбувається при охолодженні розчинів ПАР нижче за температури Крафта, коли зникає міцелярна складова розчинності і надлишок ПАР формує кристалічний осад [2]. Фази на основі КПАР все частіше починають використовуватися для концентрування мікрокомпонентів. Так, у [6] проведена екстракція дезоксирибонуклеотиду оберненими міцелями катіонних ПАР у розчині ізооктану. Високі ступені вилучення пояснюються електростатичною взаємодією між КПАР та протилежно зарядженим дезоксирибонуклеотидом. Крім того, із збільшенням гідрофобності катіонної поверхнево-активної речовини, ступінь вилучення дезоксирибонуклеотиду також збільшується. При цьому, повне вилучення дезоксирибонуклеотиду досягалося без будь-яких конфірмаційних змін у молекулі.

Фазове розшарування у розчинах катіонних ПАР може відбуватися і у присутності аніонних поверхнево-активних речовин (АПАР) [12,9]. Як АПАР використовували октилполіоксиетилсульфати натрію (загальної формули  $C_8E_nS$ ) та його похідні (загальної формули  $C_8ME_nS$ ), а також додецилполіоксиетилсульфати натрію (загальної формули  $C_{12}E_nS$ ). У якості катіонних ПАР використовували алкілтриметиламіни галогеніди (загальної формули  $C_mH_{2m+1}N(CH_3)_3X$ , де  $X = Cl, Br$ ). Показано, що для систем  $C_8E_nS - C_8H_{17}N(CH_3)_3X$  та  $C_{12}E_nS - C_{12}H_{25}N(CH_3)_3X$  область концентрацій, при якій відбувається розшарування фаз, збільшується із збільшенням значення  $n$ . У той же час, явище розділення фаз не спостерігається при  $n > 3$  та  $n > 7$  у системах  $C_8E_nS - C_8H_{17}N(CH_3)_3X$  та  $C_{12}E_nS - C_{12}H_{25}N(CH_3)_3X$ , відповідно. Введення у молекулу АПАР великої кількості оксиетиленових груп сприяє утворенню гомогенної суміші АПАР-КПАР, навіть при високих концентраціях іонних ПАР. Область концентрацій, при якій відбувається розшарування фаз, збільшується із збільшенням  $m$  для систем  $C_8E_8S - C_mH_{2m+1}N(CH_3)_3X$ . В аналогічних системах, де використовували похідні октилполіоксиетилсульфату натрію, явище фазового розшарування взагалі не спостерігалось, навіть при високих значеннях  $m$ . Встановлено, що із збільшення молекулярної взаємодії між компонентами поверхнево-активних речовин швидкість розділення фаз зростає.

Розділення фаз у водному розчині додецилтриметиламоній броміду у присутності аніонної ПАР алкілдіфенілокси дисульфату досліджено в [9]. Встановлено, що розшарування фаз відбувається у досить вузькому інтервалі молярних співвідношень КПАР:АПАР від 1,6:1 до 2,4:1. При цьому, найбільш ефективне вилучення мікрокомпонентів спостерігається при співвідношенні 2:1. Явище фазового розшарування було використано для вилучення бензолу із стічних вод; ступінь вилучення бензолу у міцелярну фазу становив 72%.

Фазове розшарування у розчинах катіонних поверхнево-активних речовин також може відбуватись у присутності електролітів. У роботі [10] показано, що при

додаванні до катіонної ПАР Aliquat-336 сульфату натрію розшарування фаз відбувається при температурі 25°C. Система Aliquat-336 –  $Na_2SO_4$  використана для попереднього концентрування мікроцистинів. Концентрування проводили без будь-якої додаткової поробопідготовки, а сама процедура зайняла всього 10–15 хвилин. У [11] запропоновано метод попереднього концентрування гепатотоксину з подальшим хроматографічним визначенням. Для концентрування була використана аналогічна система Aliquat-336 –  $Na_2SO_4$ ; межа визначення гепатотоксину становила 330 пг/мл.

Фазове розшарування у розчинах двох КПАР цетилтриметиламоній броміду та гексадецилпіридиній броміду у присутності поліфторатів  $PF_6^-$  та  $BF_4^-$  досліджено у [5]. Отримані фазові діаграми склались з двох областей: рідкої гомогенної та твердо-рідкої області. Для дослідження параметрів вилучення були розглянуті сполуки гідрофільної та гідрофобної природи, а також їх зарядженні та незаряджені форми. Як модельні субстрати використовували аміни, амінокислоти та органічні хромофори. Найбільші ступені вилучення ( $\approx 90\%$ ) спостерігали для сполук аніонної форми, 50% – для катіонних та 20% – для нейтральних форм субстратів.

У практиці аналізу одним з найбільш вживаних КПАР є цетилпіридиній хлорид (ЦПХ). Тому, метою роботи було дослідити закономірності фазового розшарування в індивідуальних розчинах ЦПХ та у присутності електроліту, який є ефективною добавкою, стимулюючою фазове розшарування. А також, дослідити вплив рН на температуру фазоутворення.

**Реагенти та апаратура.** У роботі використовували катіонну ПАР цетилпіридиній хлорид ("Merck", вміст основної речовини > 99 %). Як електроліт використовували хлорид натрію кваліфікації "х.ч.". Кислотність розчинів контролювали за допомогою рН-метра "pH-340" із скляним електродом ЕСЛ-43-07.

**Методика експерименту.** Водні розчини ЦПХ, що містили усі необхідні компоненти, поміщали у калібровані мірні циліндри об'ємом 10 мл, закріплювали у штативі і занурювали у водну баню. Температуру контролювали за допомогою термометрів, занурених у циліндри та безпосередньо у водну баню. Охолодження (нагрівання) розчинів проводили зі швидкістю  $\sim 1^\circ C / \text{хв}$ . Температуру фазоутворення реєстрували при появі осаду або при повному розчиненні осаду при нагріванні.

**Результати та їх обговорення.** У роботі досліджено залежність температури фазоутворення у водних розчинах цетилпіридиній хлориду від його концентрації. Встановлено, що при збільшенні концентрації ПАР температура формування кристалічної фази збільшується. Об'єм отриманих у такій системі осадів досить важко зафіксувати, оскільки він з часом змінюється за рахунок ущільнення. Крім того, такі осадки за кімнатної температури швидко розчиняються. Разом з тим, низькі температури фазоутворення є зручними для концентрування лабільних субстратів.

Додавання невеликих концентрацій електроліту до розчинів ЦПХ призводить до різкого збільшення температури фазового розшарування з 6 до 23 °C. Однак при подальшому збільшенні вмісту електроліту температура фазоутворення збільшується не так різко (рис.).

У роботі також досліджено вплив кислотності на температуру фазоутворення у розчинах ЦПХ та ЦПХ- $NaCl$ . Встановлено, що температура формування фази із збільшенням рН дещо зменшується. Крім того, у кислих розчинах (рН=1) температура фазоутворення залежить від природи кислоти, якою встановлювали рН. У присутності сірчаної кислоти температура фазоутворення не

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.

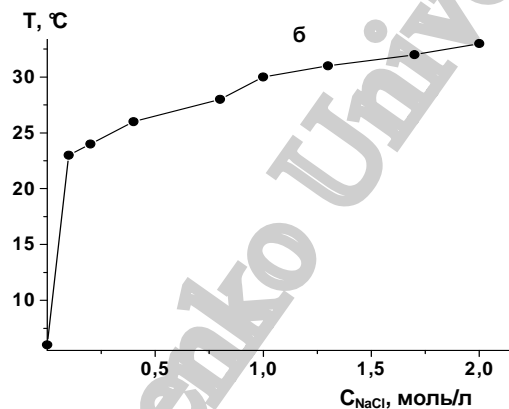
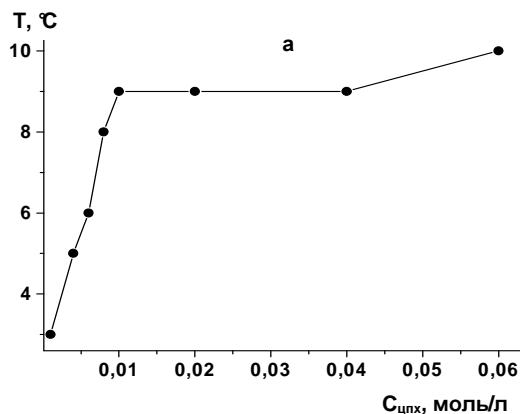


Рис. Вплив концентрації цетилпіридиній хлориду (а) та хлориду натрію (б) на температуру фазоутворення у системі.  $C_{\text{ЦПХ}}=6 \cdot 10^{-3}$  моль/л (б),  $V_0=10$  мл

**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.

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].